

(11) *Número de Publicação:* **PT 842974 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08K005/01 A C08L083/04 B

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.11.19	(73) <i>Titular(es):</i> KRAFFT,S.A. ANDOAIN,GUIPUZ COA ESPANHA ES
(30) <i>Prioridade:</i>	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.05.20	(72) <i>Inventor(es):</i> JOSÉ SOLER PERALES JEAN MICHEL HIRIART BODIN ES ES
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.01.26	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

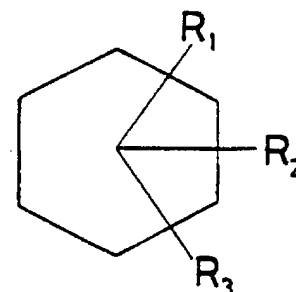
(54) *Epígrafe:* COMPOSIÇÕES DE SILICONE ENDURECÍVEIS NA PRESENÇA DE ÁGUA OU DE HUMIDADE DO AR

(57) *Resumo:*

Resumo: A invenção refere-se a composições de silicone endurecíveis na presença de água ou de humidade do ar. A composição compreende um silicone líquido e um agente endurecedor. A invenção também se refere a um método de aplicação da composição a uma superfície.

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☐	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 842974 (1) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)					
REQUERENTE (71) KRAFFT, S.A., espanhola, com sede em Avenida del Gudari, s/n, 20140 Andoain (Guipuzcoa), Espanha (NOME E MORADA)					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) JOSÉ SOLER PERALES e JEAN MICHEL HIRIART BODIN, residentes em Espanha					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)					FIGURA (para interpretação do resumo)
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
EPÍGRAFE (54) "COMPOSIÇÕES DE SILICONE ENDURECÍVEIS NA PRESENÇA DE ÁGUA OU DE HUMIDADE DO AR"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57) A presente invenção compreende a incorporação de produtos do tipo cicloalifático orgânicos, tais como alquilciclohexanos, em composições com base de polisiloxano endurecíveis à temperatura ambiente. Estes alquilciclohexanos têm uma compatibilidade excepcionalmente boa com polisiloxanos e podem ser incorporados em quantidades significativas como um plastificante permanente melhorando a transparência. São utilizados compostos do tipo alquilciclohexano com um peso molecular superior a 220 que pertencem ao grupo com a fórmula: onde o grupo R ₁ é um radical alquilo linear ou ramificado de fórmula C _n H _{2n+1} onde n é maior ou igual a 1 e menor do que 25, e onde os grupos R ₂ e R ₃ podem ser iguais ou diferentes um do outro numa mesma molécula e podem ser H e/ou radicais alquilo lineares ou ramificados de fórmula C _n H _{2n+1} onde n é maior ou igual a 1 e menor do que 25. As composições obtidas têm uma boa estabilidade durante o armazenamento, uma cura rápida e uma boa resistência ao amarelecimento do produto endurecido.					



NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES DE SILICONE ENDURECÍVEIS NA PRESENÇA DE ÁGUA OU DE HUMIDADE DO AR"

A presente invenção refere-se a composições com base de organopolisiloxano endurecíveis a temperaturas inferiores a 50°C na presença de água ou de humidade do ar. Estas composições, conhecidas como RTV ou selantes de silicone, são utilizadas como agentes de ligação, massas de moldagem ou produtos de impermeabilização e formam um elastómero após endurecimento à temperatura ambiente.

Estas composições consistem essencialmente de um α , w dihidroxi polidiorganosiloxano, um ou vários agentes de reticulação contendo mais do que dois grupos reactivos por molécula, capazes de reagirem com água e grupos silanol e contendo geralmente um acelerador.

Com o fim de se modificarem as características das composições endurecíveis para aplicações específicas, podem-se incorporar polisiloxanos não reactivos, tais como α , w trimetil polidimetilsiloxanos, agentes tixotrópicos tais como sílicas pirogénicas, cargas minerais, biocidas, absorventes de UV, pigmentos, etc..

Indubitavelmente, devido ao elevado custo dos polisiloxanos, a incorporação de plastificantes orgânicos nestas composições parece ser uma possibilidade bastante vantajosa. A incorporação destes componentes permite



além disso a melhoria de características tais como transparência, pintabilidade, etc.

Foi já feita uma tentativa utilizando-se substâncias orgânicas tais como adipatos, polibutenos, etc. em composições vulcanizadas à temperatura ambiente.

Geralmente, a rara compatibilidade dos polisiloxanos com outras matérias primas não permite o fabrico de composições endurecíveis contendo uma quantidade elevada de plastificantes orgânicos sem perda de transparência e/ou sem ocorrerem fenómenos de exsudação.

Quando os produtos orgânicos têm uma boa compatibilidade com os polisiloxanos, eles geralmente têm um baixo peso molecular e uma volatilidade elevada o que os torna inadequados como plastificantes permanentes.

Por exemplo, a patente dos E.U. 4.357.438 descreve a utilização de pequenas quantidades de compostos cíclicos ou parafínicos para se melhorar a pintabilidade de composições com base de polisiloxano endurecíveis com amidoalquiletoxissilanos. Estes compostos parafínicos contendo menos de 24 átomos de carbono têm uma volatilidade excessivamente elevada e iriam produzir uma perda de peso e uma contracção de volume muito elevada em composições endurecíveis contendo quantidades significativas dos mesmos. O mesmo aconteceria com o único composto cíclico mencionado nesta patente, nomeadamente ciclohexano, que é extremamente volátil.

De facto, a patente reivindica a utilização de quantidades destes compostos na composição global que são sempre inferiores a 15%.



A patente dos E.U. 4.312.801 descreve a utilização de compostos alquilaromáticos. Estes compostos, que têm uma boa compatibilidade com polisiloxanos e baixa volatilidade, têm sido utilizados com êxito durante anos, essencialmente para melhorarem a transparência de composições endurecíveis. Eles são contudo inconvenientes na sua baixa resistência à luz solar e as composições endurecidas que os contenham podem amarelecer com o tempo. A protecção destas composições com aditivos é cara do ponto de vista económico e, dependendo da natureza dos compostos alquilaromáticos, nem sempre é suficiente para evitar uma alteração da cor com o tempo.

A presente invenção baseia-se na incorporação de produtos do tipo cicloalifático orgânicos, nomeadamente alquilciclohexanos, em composições com base de polisiloxano endurecíveis à temperatura ambiente.

Nós surpreendentemente descobrimos que os alquilciclohexanos têm uma compatibilidade excepcionalmente boa com polisiloxanos, muito semelhantes aos seus homólogos alquilaromáticos, e podem-se incorporar quantidades significativas como polisiloxanos sem se produzirem fenómenos de exsudação ou se provocar um amarelecimento da composição endurecida sob a luz solar.

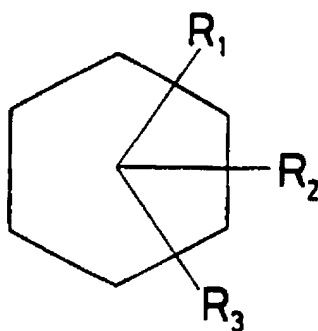
De acordo com a invenção, utilizam-se compostos do tipo alquilciclohexano com um peso molecular superior a 220 com o fim de se limitar ou eliminar perdas por evaporação quando as composições endurecidas são submetidas a temperaturas ambiente elevadas.

Os alquilciclohexanos sobreditos não tomam parte na reacção de



endurecimento dos polisiloxanos e substituem os fluidos de silicone não reactivos normalmente utilizados para se plastificarem composições endurecidas.

Os alquilciclohexanos com um peso molecular de 220 que podem ser utilizados para se obterem composições endurecíveis com base de polisiloxano podem pertencer ao grupo que tem a seguinte fórmula genérica:



O grupo R₁ é um radical alquilo linear ou ramificado de fórmula C_nH_{2n+1} onde n é maior ou igual a 1 e menor do que 25.

Os grupos R₂ e R₃ podem ser iguais ou diferentes uns dos outros numa mesma molécula e podem ser H e/ou radicais alquilo lineares ou ramificados de fórmula C_nH_{2n+1} onde n é maior ou igual a 1 e menor do que 25.

De acordo com a invenção, as composições endurecíveis com base de polisiloxano podem conter um ou vários produtos pertencentes ao grupo sobredito.

Estes componentes mono, di ou trialquilciclohexanos ainda não estão comercialmente disponíveis em quantidades industriais mas podem ser preparados muito economicamente por hidrogenação severa dos alquilbenzenos correspondentes.



Nós realizámos esta hidrogenação utilizando um catalisador com 56% de Ni, temperaturas entre 150°C e 175°C, uma pressão de 3,2 MPa, uma velocidade espacial (LHSV) de 2 e uma razão H_2/HC de 5,5.

Alquilciclohexanos particularmente vantajosos dignos de nota são monoalquilciclohexanos tais como decilciclohexano, undecilciclohexano, dodecilciclohexano, tridecilciclohexano e tetradecilciclohexano, alquilciclohexanos pesados produzidos por hidrogenação de alquilatos pesados obtidos na síntese de dodecilbenzenos lineares e/ou ramificados. Estes alquilciclohexanos pesados contêm uma grande quantidade de componentes formados principalmente por mono e dialquilciclohexanos.

Alquilciclohexanos particularmente vantajosos dignos de nota são dialquilciclohexanos tais como didecilciclohexano, decilundecilciclohexano ou didodecilciclohexano.

Os compostos alquilciclohexanos têm uma compatibilidade muito boa com polisiloxanos, são pouco voláteis, têm um baixo custo e são resistentes ao ataque de luz ultravioleta, o que possibilita a sua utilização em quantidades significativas bem como a obtenção de composições endurecíveis com base de polisiloxano bastante transparentes que não amarelecem sob acção da luz solar.

De acordo com a presente invenção, são obtidas composições com base de polisiloxano que podem ser armazenadas na ausência de humidade e que endurecem na presença de humidade para se formar um elastómero. Elas são utilizadas como agentes de moldagem ou de impermeabilização.



As composições contêm essencialmente:

Polisiloxanos com grupos silanol, um agente de reticulação e um catalisador que acelera o endurecimento da composição na presença de humidade.

Estas composições podem conter plastificantes e/ou agentes tixotrópicos e/ou agentes de ligação e/ou cargas minerais e/ou pigmentos e/ou solventes e/ou aditivos antioxidantes, etc. e ser essencialmente utilizadas como massas de impermeabilização, de encapsulamento, de moldagem ou de revestimento.

Em particular, a invenção proporciona uma composição de silicone endurecível a uma temperatura inferior a 50°C na presença de água ou de humidade do ar obtida por mistura de α, ω dihidroxi polidiorganosiloxano, um ou vários agentes de reticulação contendo uma média de mais do que dois grupos por molécula capazes de reagirem com grupos silanol e opcionalmente aceleradores, cargas, polisiloxanos não reactivos como plastificantes, pigmentos, e outros aditivos, caracterizada pelo facto de conter alquiciclohexanos com um peso molecular superior a 220 numa proporção de 5 a 50 partes na mistura global.

Os componentes das composições com base de polisiloxano são conhecidos e vulgarmente utilizados.

Os polisiloxanos com grupos silanol utilizados são preferencialmente α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos com uma viscosidade variando entre 1 000 e 500 000 mPas a 25°C e α, ω -trimetilpolidimetilsiloxanos como plastificante com viscosidades variando entre 50 e 10 000 mPas a 25°C.



O agente de reticulação utilizado pode ser acetoxissilanos, alcoxisilanos, aminosilanos, oximossilanos, amidossilanos, etc.

As cargas utilizadas são preferencialmente sílicas, carbonatos de cálcio, quartzo, terras de diatomáceas, etc..

As composições de acordo com a presente invenção são caracterizadas por conterem alquilciclohexanos com um peso molecular superior a 220 e são utilizadas em quantidades de 5 a 50 partes da mistura global.

As composições assim obtidas são caracterizadas por uma boa estabilidade durante o armazenamento, uma cura rápida e uma boa resistência ao amarelecimento do produto endurecido.

EXEMPLO 1

Prepara-se uma composição de impermeabilização translúcida num ambiente anaeróbico para servir como referência, com um teor de 45% de α , w dihidroxi polidimetilsiloxanos com uma viscosidade de 70 000 mPas, 40% de α , w trimetil polidimetilsiloxano com uma viscosidade de 1 000 mPas, 5% de triacetoxissilano e 10% de sílica pirogénica (área específica BET de 150 m²/g). Esta composição pode ser armazenada em contentores selados e o processo de endurecimento começa quando a composição entrar em contacto com a humidade ambiental.

As características desta composição e das dos exemplos 2 e 3 são apresentadas na tabela I.



EXEMPLO 2

Prepara-se uma composição semelhante à do exemplo 1, substituindo-se 85% do fluido de silicone (34% da preparação) com um tridecilciclohexano obtido por hidrogenação total do tridecilbenzeno linear resultando da síntese de alquilbenzenos lineares (LAB) e consistindo de uma mistura de isómeros de fórmula $C_{13}H_{27}C_6H_{11}$.

Obtém-se uma composição de impermeabilização que é bastante transparente, fácil de submeter a extrusão, muito estável no armazenamento e com pouca contracção por evaporação.

EXEMPLO 3

Prepara-se uma composição de impermeabilização translúcida num ambiente anaeróbico com um teor de 45% de α , w dihidroxi polidimetilsiloxano com uma viscosidade de 70 000 mPas, 20% de α , w trimetil polidimetilsiloxano com uma viscosidade de 1 000 mPas, 20% de alquilciclohexano com um peso molecular de 350 consistindo de uma mistura de mono e dialquil ciclohexanos e obtido por hidrogenação de um alquilato pesado resultante da síntese de dodecilbenzeno, 5% de metil tris(metiletilcetoximo)silano e 10% de sílica pirogénica (área específica BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta composição pode ser armazenada em contentores selados e o processo de endurecimento começa quando as composições entrarem em contacto com a humidade ambiental.

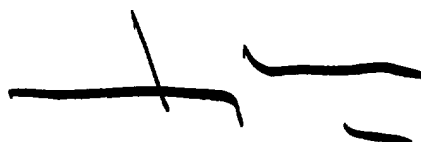
Obtém-se uma composição de impermeabilização endurecível e transparente que é fácil de submeter a extrusão, muito estável no armazenamento e com pouca contracção por evaporação.

TABELA I - Características da composição endurecida

		Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
E ₁₀₀	MPa	0,22	0,23	0,25
Resistência à tracção	MPa	1,4	1,3	0,7
Alongamento final	%	650	650	450
Dureza	Shore A	15	14	17
Perda de volume 7 dias a 70°C	%	4	7,5	6

A Tabela I mostra que se podem utilizar quantidades relativamente elevadas de alquilciclohexanos em composições de polisiloxano endurecíveis enquanto se mantêm pequenas perdas de volume a 70°C. Pode também ser utilizada uma grande variedade de sistemas de reticulação.

Lisboa, 17 de Março de 2000

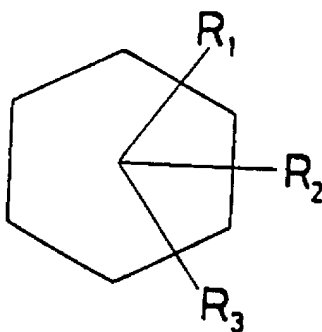


JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição de silicone endurecível a uma temperatura inferior a 50°C na presença de água ou de humidade do ar obtida por mistura de α , w - dihidroxi polidiorganosiloxano, um ou vários agentes de reticulação contendo uma média de mais do que dois grupos por molécula capazes de reagirem com grupos silanol e opcionalmente aceleradores, cargas, polisiloxanos não reactivos como plastificantes, pigmentos e outros aditivos, caracterizada por conter alquilciclohexanos com um peso molecular superior a 220 numa proporção de 5 a 50 partes na mistura global.

2. Uma composição de silicone conforme a reivindicação 1, caracterizada pelo facto dos alquilciclohexanos com peso molecular superior a 220 que podem ser utilizados pertencerem ao grupo com a seguinte fórmula genérica



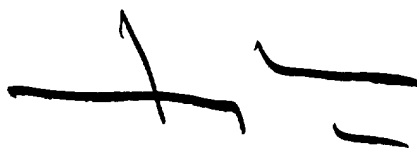
onde o grupo R_1 é um radical alquilo linear ou ramificado de fórmula C_nH_{2n+1} onde n é superior ou igual a 1 e inferior a 25, e onde os grupos R_2 e R_3 podem ser iguais ou diferentes uns dos outros numa mesma molécula e podem ser H e/ou radicais alquilo lineares ou ramificados de fórmula C_nH_{2n+1} onde n é superior ou igual a 1 e inferior a 25.

3. Uma composição de silicone conforme as reivindicações 1 e 2, caracterizada essencialmente pelo facto de se poderem utilizar monoalquilciclohexanos tais como decilciclohexano, undecilciclohexano, dodecilciclohexano, tridecilciclohexano ou tetradecilciclohexano como alquilciclohexanos particularmente vantajosos.

4. Uma composição de silicone conforme as reivindicações 1 e 2, caracterizada essencialmente pelo facto de se poderem utilizar dialquilciclohexanos tais como didecilciclohexano, decilundecilciclohexano ou didodecilciclohexano como alquilciclohexanos particularmente vantajosos.

5. Uma composição de silicone conforme as reivindicações 1 e 2, caracterizada essencialmente pelo facto de se poderem vantajosamente utilizar alquilciclohexanos pesados produzidos por hidrogenação dos alquilatos pesados obtidos na síntese de dodecilbenzeno linear e/ou ramificado e que contêm uma grande quantidade de componentes formados principalmente por mono e dialquilciclohexanos.

Lisboa, 17 de Março de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA