



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 053**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5465 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002171 .4**

96 Fecha de presentación : **02.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1700885**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

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

30 Prioridad: **08.03.2005 DE 10 2005 010 669**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

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

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

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 312 053 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

Endurecedor para masas de caucho de silicona.

5 Las masas de caucho de silicona de endurecimiento en frío, también llamadas masas de caucho de silicona RTV (que reticulan a temperatura ambiente), se conocen desde hace tiempo como materiales hechos a medida con propiedades elásticas. Se utilizan, entre otros, en la construcción y en el sector sanitario como masas para juntas o de sellado, además de como materiales de recubrimiento y en general como masas de sellado para vidrio, porcelana, cerámica, piedra, plásticos, metales, madera, etc. (Römpp Chemie Lexikon, CD ROM, versión 2.0, Hrsg. J. Falbe, Thieme-Verlag, Stuttgart 1999, así como Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Hrsg. E. Bartholome, Verlag Chemie, Weinheim 1982, tomo 21, pág. 511 y siguientes). Especialmente se utilizan masas de caucho de silicona RTV de un solo componente (RTV-1); en este sentido se trata, por ejemplo, de mezclas plásticamente moldeables de α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos y endurecedores adecuados o agentes de reticulado que pueden guardarse con exclusión de humedad, pero polimerizan a temperatura ambiente bajo la acción del agua o humedad del aire.

En función de la velocidad de polimerización deseada y las propiedades químicas y físicas deseadas del producto de polimerización, como por ejemplo el grado de reticulación deseado, la resistencia a disolventes, etc. se usan distintos endurecedores tetra y/o trifuncionales junto con distintos poliorganosiloxanos que llevan grupos difuncionales o de varias funcionalidades. En este sentido se utilizan con especial frecuencia α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos como poliorganosiloxanos difuncionales. La polimerización se realiza generalmente mediante la condensación de grupos SiOH que se forman como intermedios mediante la hidrólisis de grupos SiX hidrolizables adecuados de los endurecedores. Por medio de los grupos de salida (HX) liberados en la hidrólisis, en las masas de caucho de silicona RTV-1 se diferencia entre sistemas ácidos (HX = ácidos, como por ejemplo ácido acético), básicos (por ejemplo, HX = aminas) y neutros (por ejemplo, HX = alcohol u oxima). Ya que tanto las masas de caucho RTV-1 ácidas como básicas liberan en la reticulación compuestos agresivos que corroen o descomponen, por ejemplo, metales, piedra o mortero, para las masas de caucho de silicona RTV-1 modernas se usan frecuentemente endurecedores de oximosilano que se hidrolizan con desprendimiento de una alcanonoxima. Especialmente se usan muchas veces endurecedores que se hidrolizan con desprendimiento de butan-2-onoxima (o metil-etil-cetoxima, MEKO). Sin embargo, según conocimientos anteriores, la butan-2-onoxima puede producir cáncer y, por tanto, las masas de caucho de silicona que contienen butan-2-onoxima libre en una concentración que supera un valor límite determinado están sujetas a una correspondiente identificación obligatoria; desde el punto de vista de la salud debe rechazarse en principio el seguir usando compuestos que desprenden butan-2-onoxima.

35 Prácticamente todos los endurecedores mencionados tienen además la desventaja adicional, también para la salud, de que los compuestos liberados en la reticulación huelen mal, en parte muy mal, lo que significa una gran molestia especialmente en el procesamiento en espacios cerrados.

40 Para la confección de la masa de caucho de silicona es importante que el endurecedor sea líquido a temperatura ambiente y lo mejor también a temperaturas incluso claramente más bajas para que el endurecedor pueda manipularse fácilmente y eficazmente y mezclarse homogéneamente con la verdadera masa de caucho de silicona. Si el endurecedor también permanece líquido después de un transporte en invierno a temperaturas bajo cero, esto ahorra en la confección la fusión que requiere tiempo y energía.

45 Finalmente, el producto de polimerización deberá ser transparente o claro después del endurecimiento de la masa de caucho de silicona.

Un objetivo de invención es proporcionar un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona en el que se eliminen o en todo caso se reduzcan las propias desventajas del estado de la técnica.

50 El objetivo de invención se alcanza mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Formas de realización preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

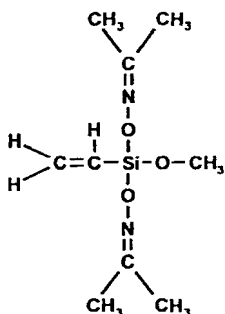
55 Por tanto, es objeto de la invención un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona, una composición que contiene el endurecedor y el uso de los mismos.

60

65

ES 2 312 053 T3

Especialmente un endurecedor que contiene propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima (fórmula 1).



(Fórmula 1)

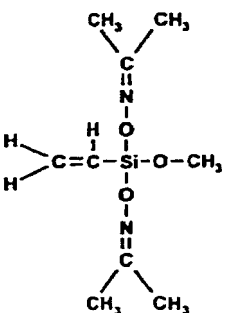
20 Este endurecedor o reticulante para masas de caucho de silicona puede polimerizarse o condensarse en presencia de agua o humedad del aire con compuestos de poliorganosiloxano difuncional o de más funcionalidades con formación de enlaces Si-O-Si. En este sentido se usan preferiblemente α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos como compuestos de poliorganosiloxano difuncional. Por tanto, en el presente contexto una masa de caucho de silicona significa preferiblemente una composición que comprende el endurecedor y compuestos de poliorganosiloxano difuncional o de más funcionalidades.

30 Se encontró sorprendentemente que el endurecedor tiene una acción mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente. Especialmente tiene la ventaja de que en la hidrólisis desprende propan-2-onoxima. Por tanto, a diferencia de endurecedores que desprenden butanoxima, las masas de caucho de silicona preparadas con ellos no están sujetas a ninguna obligatoriedad de identificación como potencialmente productoras de cáncer, ni tampoco como nocivas para la salud o irritantes. La propan-2-onoxima tampoco es ni corrosiva ni agresiva contra materiales como metales, mortero o piedra (mármol, etc.). Además, a diferencia de todas las oximas habituales, tiene un olor agradable.

35 El endurecedor es líquido hasta -20°C y por eso es cómodo de procesar.

40 Los productos de polimerización que se preparan usando el endurecedor están de manera sorprendente libres de picaduras y en la superficie no se forman cristales aunque el grupo de salida sea un sólido (p.f. $65-68^{\circ}\text{C}$). Finalmente, los productos de polimerización son transparentes y claros.

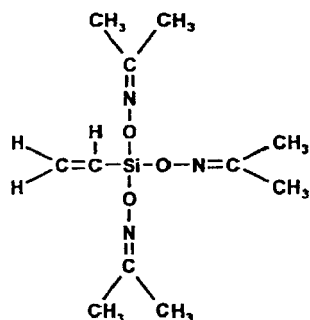
El endurecedor según la invención contiene propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima (fórmula 1)



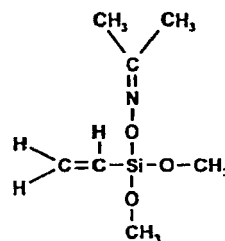
(Fórmula 1)

ES 2 312 053 T3

y adicionalmente al menos un compuesto que se selecciona de propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriil)trioxima (fórmula 2) y propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima (fórmula 3)



(Fórmula 2)



(Fórmula 3)

Con el endurecedor según la invención, que además de propan-2-on-O,O',O''-(metoxivinilsilandiil)dioxima también contiene propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriil)trioxima y/o propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima, se consigue una acción más mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire. Tiene todas las propiedades positivas previamente mencionadas, incluida la de que en la hidrólisis sólo se libera propan-2-onoxima. Pero además existe la posibilidad de afinar sus propiedades en el endurecimiento (tiempo de formación de piel, tiempo libre de pegajosidad, carga inicial, etc.) mediante elección correspondiente de las proporciones en porcentaje de sus componentes.

En este sentido, el endurecedor contiene preferiblemente propan-2-on-O,O',O''-(metoxivinilsilandiil)dioxima en una proporción del 20 al 80% en peso, más preferiblemente del 45 al 70% en peso, todavía más preferiblemente del 50 al 60% en peso y con especial preferencia del 50 al 55% en peso. El endurecedor contiene preferiblemente además propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriil)trioxima en una proporción del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 7 al 27% en peso y con especial preferencia del 15 al 20% en peso. El endurecedor contiene preferiblemente además propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima en una proporción del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 7 al 27% en peso y con especial preferencia del 15 al 20% en peso de propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima. El endurecedor también puede comprender además otros compuestos aptos para la reticulación basados en propan-2-on-O-alcoxialquenilsililoxima(s) o propan-2-on-O-alcoxialquilsililoxima(s).

Una composición según la invención contiene el endurecedor anteriormente descrito según la invención y al menos un compuesto de organosilicona, preferiblemente el endurecedor anteriormente descrito según la invención y dos, tres o varios compuestos de organosilicona distintos. Un compuesto de organosilicona contenido en la composición es preferiblemente un compuesto oligomérico o polimérico. El compuesto de organosilicona polimérico es preferiblemente un compuesto de poliorganosiloxano difuncional, con especial preferencia un poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo. De manera muy especialmente preferida son polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, especialmente polidialquilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, polidialquenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo o polidiarilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo. Además de polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo homopoliméricos también pueden usarse polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo heteropoliméricos con diferentes sustituyentes orgánicos, estando comprendidos tanto copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos del mismo tipo en un átomo de silicio como copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos distintos en un átomo de silicio, por ejemplo aquellos con sustituyentes alquilo, alqueno y/o arilo mixtos. Los sustituyentes orgánicos preferidos comprenden grupos alquilo de cadena lineal y ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, especialmente metilo, etilo, n- e iso-propilo, y n-, sec- y terc-butilo, vinilo y fenilo. En este sentido, en los sustituyentes orgánicos individuales pueden estar sustituidos átomos de hidrógeno unidos a carbono individuales o todos medianamente sustituyentes habituales, como átomos de halógeno o grupos funcionales como grupos hidroxilo y/o amino. Así pueden usarse polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo con sustituyentes orgánicos parcialmente fluorados o perfluorados o polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo con sustituyentes orgánicos sustituidos con grupos hidroxilo y/o amino en los átomos de silicio.

Ejemplos especialmente preferidos de un compuesto de organosilicona son polidialquilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, como por ejemplo polidimetilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, polidietilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo o polidivinilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, así como polidiarilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, como por ejemplo polidifenilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo. En este sentido se prefieren poliorganosiloxanos que tienen una viscosidad cinemática de 5.000 a 120.000 cSt (a 25°C), especialmente aquellos con una viscosidad de 20.000 a 100.000 cSt, y con especial preferencia aquellos con una viscosidad de 40.000 a 90.000 cSt.

También pueden usarse mezclas de polidiorganosiloxanos con diferentes viscosidades.

ES 2 312 053 T3

En caso de que se desee, la composición según la invención puede contener otros aditivos habituales. Aditivos habituales son cargas, colorantes, plastificantes, agentes tixotrópicos, humectantes, agentes adherentes, catalizadores y otros. Como cargas pueden usarse tanto cargas de refuerzo como de no refuerzo. Se usan preferiblemente cargas inorgánicas, como por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersos, pirógenos o precipitados, negro de humo, polvo de cuarzo, creta o sales metálicas u óxidos metálicos, como por ejemplo óxidos de titanio. Las cargas como ácidos silícicos altamente dispersos, especialmente ácidos silícicos pirógenos, también pueden usarse como agentes tixotrópicos. Los óxidos metálicos también pueden usarse como colorantes, por ejemplo, óxidos de titanio como colorantes blancos. Las cargas también pueden modificarse superficialmente mediante procedimientos habituales, por ejemplo, pueden usarse con ácidos silícicos hidrofobizados con silanos. Como plastificantes pueden usarse polidiorganosiloxanos en sí conocidos sin grupos terminales funcionales que por tanto se diferencian de los compuestos de organosilicona usados según la invención, y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, preferiblemente aquellos con pesos moleculares de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000 cuya volatilidad sea baja y que sean suficientemente compatibles con polisiloxanos. Los plastificantes tienen preferiblemente una viscosidad cinemática de 1 a 5.000 cSt (a 25°C), especialmente de 50 a 500 cSt, y con especial preferencia de 90 a 200 cSt.

Ejemplos de plastificantes comprenden polidimetilsiloxanos con una viscosidad de 90 a 120 cSt, especialmente de 100 cSt., aceites de parafina y alquilbencenos polisustituídos.

Como humectantes y/o agentes adherentes se usan preferiblemente compuestos de silano en sí conocidos con sustituyentes orgánicos que llevan grupos reactivos en el átomo de silicio que se diferencian de los compuestos de organosilicona usados según la invención, como por ejemplo organosilanos con grupos amina, ácido carboxílico, epoxi o tiol reactivos. Ejemplos especialmente preferidos comprenden aminosilanos, como aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano. Pueden usarse catalizadores organometálicos como se utilizan normalmente para polisiloxanos que pueden reticularse por condensación. Catalizadores preferidos son compuestos organoestánnicos, como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño u octoato de estaño (II). Como catalizadores también pueden usarse compuestos basados en titanio, circonio o aluminio.

Se encontró que la composición podía guardarse con exclusión de humedad durante periodos de tiempo de más de 12 meses y polimerizaba a temperatura ambiente bajo la acción del agua o humedad del aire.

Además, es ventajoso que la composición sólo desprenda propan-2-onoxima en el endurecimiento para dar una masa de caucho de silicona que, a diferencia de la butan-2-onoxima, resulta inocua para la salud, no es ni corrosiva ni agresiva contra materiales como metales, mortero o piedra (mármol, etc.) y tiene un olor agradable. La masa endurecida está de manera sorprendente sin picaduras y libre de cristales. Además, es transparente o clara.

La composición según la invención contiene preferiblemente del 40 al 99% en peso del compuesto de organosilicona y del 1 al 60% en peso del endurecedor según la invención. Más preferiblemente, la composición contiene del 50 al 70% en peso del compuesto de organosilicona y del 1 al 10% en peso del endurecedor según la invención, y con especial preferencia del 50 al 60% en peso del compuesto de organosilicona y del 3 al 5% en peso del endurecedor según la invención, ajustándose el resto en cada caso mediante aditivos habituales.

También es objeto de la invención un uso de la composición según la invención como sellador, adhesivo o agente de recubrimiento. La composición se utiliza preferiblemente en la construcción como sellador o como adhesivo, especialmente para juntas en la construcción de edificios y obras de caminos, canales y puertos, construcción en cristal y de ventanas (preferiblemente) y en el sector sanitario. Otros usos se dan en ingeniería mecánica, por ejemplo, en la industria automovilística (preferiblemente), la industria eléctrica, la industria textil o en la construcción de equipos industriales.

Ejemplo de referencia 1

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como sustancia de sellado según la siguiente formulación:

47 g de endurecedor, concretamente propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima con un contenido > 92%, así como di y trímeros de la misma hasta el 100%

520,8 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt

219 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt

108 g de ácido silícico altamente disperso

100 g Hydrosil G 250H

4 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano

1,2 g de dilaurato de dibutilestaño.

ES 2 312 053 T3

La sustancia de sellado tiene después de producirse al aire:

- un tiempo de formación de piel de 7 min
- 5 - un tiempo libre de pegajosidad de 40 min
- una posibilidad de carga inicial después de 40 min
- un endurecimiento completo después de 24 horas
- 10 - una apariencia transparente
- un olor agradable.

15 Ejemplo 1

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como sustancia de sellado según la siguiente formulación:

- 20 45 g de endurecedor, concretamente mezcla de: 59% de propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima, 19% de propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriil)trioxima y 15% de propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima, así como sus di y trímeros hasta el 100%
- 585 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt
- 25 260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt
- 90 g de ácido silícico altamente disperso
- 15 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano
- 30 5 g de Shellsol 140/160
- 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño.

35 La sustancia de sellado tiene después de producirse al aire:

- un tiempo de formación de piel de 9 min
- 40 - un tiempo libre de pegajosidad de 50 min
- una posibilidad de carga inicial después de 50 min
- un endurecimiento completo después de 24 horas
- 45 - una apariencia transparente
- un olor agradable.

50 Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de caucho de silicona como sustancia de sellado según la siguiente formulación:

- 55 45 g de endurecedor, concretamente mezcla de 78% de propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima, 9% de propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriil)trioxima y 5% de propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima, así como sus di y trímeros hasta el 100%
- 585 g de polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo con una viscosidad de 80.000 cSt
- 60 260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt
- 90 g de ácido silícico altamente disperso
- 15 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano
- 65 5 g de Shellsol 140/160
- 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño.

ES 2 312 053 T3

La sustancia de sellado tiene después de producirse al aire:

- un tiempo de formación de piel de 8 min
- un tiempo libre de pegajosidad de 45 min
- una posibilidad de carga inicial después de 50 min
- un endurecimiento completo después de 24 horas
- una apariencia transparente
- un olor agradable.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 312 053 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Endurecedor, **caracterizado** porque contiene propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima y además al menos un compuesto seleccionado de propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriiil)trioxima y propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima.

2. Endurecedor según la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene del 20 al 80% en peso, preferiblemente del 50 al 60% en peso de propan-2-on-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima.

10 3. Endurecedor según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque contiene del 1 al 40% en peso, preferiblemente del 7 al 33% en peso de propan-2-on-O,O',O''-(vinilsilantriiil)trioxima.

15 4. Endurecedor según la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque contiene del 1 al 40% en peso, preferiblemente del 7 al 33% en peso de propan-2-on-O-(dimetoxivinilsilil)oxima.

5. Composición **caracterizada** porque contiene el endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 4 y un compuesto de organosilicona.

20 6. Composición según la reivindicación 5 **caracterizada** porque el compuesto de organosilicona es un compuesto de poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxiilo, especialmente un polidialquilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxiilo.

25 7. Composición según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizada** porque contiene del 40 al 90% en peso del compuesto de organosilicona y del 1 al 10% en peso del endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 5, 6 ó 7 como agente de sellado, adhesivo o agente de recubrimiento.

30

35

40

45

50

55

60

65