



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 357**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002285 .2**

96 Fecha de presentación : **02.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1788018**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

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

30 Prioridad: **17.11.2005 DE 10 2005 054 920**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.12.2009

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

72 Inventor/es: **Knott, Thomas;**
Schmidt, Gerhard;
Ederer, Theodor;
Pichl, Ulrich y
Waldmann, Ludwig

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 330 357 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 composiciones de caucho de silicona.

5 Las composiciones de caucho de silicona endurecibles en frío, denominadas también RTA (reticulables a temperatura ambiente) son conocidas desde hace mucho tiempo como herramientas hechas a medida con propiedades elásticas. Se emplean en, entre otros campos, construcción y el campo de los sanitarios como elementos de juntas y selladuras, además como materiales de revestimiento y en general como material de selladura para vidrio, porcelana, cerámica, piedra, plásticos, metales, madera etc. (Römp Chemie Lexicon, CD ROM, versión 2,0, editor J. Falbe, Theme Verlag, Stuttgart 1999, así como Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Edit. E. Bartolomé, Verlag Chemie, Weinheim 1982, Tomo 21, págs. 511 y sigts.). En especial se usan las composiciones RTA de caucho de silicona de un componente (RTA-1); se trata de, por ejemplo, mezclas plásticamente deformables de α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos y endurecedores apropiados o agentes de reticulación, que se pueden conservar en condiciones de ausencia de humedad pero que por influencia del agua o humedad del aire polimerizan a temperatura ambiente.

15 Dependiendo de la velocidad de polimerización deseada y de las características químicas y físicas deseadas del producto de polimerización, como por ejemplo, el grado de reticulación deseado, la resistencia a los disolventes, etc., se utilizarán diferentes endurecedores tetrafuncionales y/o trifuncionales junto con diferentes poliorganosiloxanos que presentan grupos difuncionales o polifuncionales. Se emplean en ello de forma especialmente frecuente α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos como poliorganosiloxano difuncional. La polimerización se realiza en general por condensación de grupos SiOH que se pueden formar en el intermedio por la hidrólisis de grupos SiX hidrolizables adecuados del endurecedor. Sobre la base de los grupos salientes liberados en la hidrólisis (HX) se diferenciará en las composiciones de caucho de silicona RTA-1 entre sistemas ácidos (HX = ácidos como, por ejemplo, ácido acético), básicos (por ejemplo, HX = amina) y neutros (por ejemplo, HX = alcohol u oxima). Dado que tanto las composiciones de caucho de silicona RTA-1 ácidas como las básicas liberan compuestos agresivos en la reticulación que, por ejemplo, corroen o destruyen metales, piedra o mortero, con frecuencia se utilizan para las composiciones de caucho de silicona modernas endurecedores oximosilano que se hidrolizan dando una alcanonoxima. Se utilizan muchas veces especialmente endurecedores que se hidrolizan dando butan-2-ona oxima (o metil-etil-cetoxima, MECO). Pero según se ha conocido recientemente, la butan-2-ona oxima puede producir cáncer y las composiciones de caucho de silicona que contienen butan-2-ona oxima libre en una concentración que supera un determinado valor límite no cumplen por ello con un obligado deber característico; desde el punto de vista de la salud, se ha de renunciar básicamente a la utilización de composiciones que dan butan-2-ona oxima.

35 Prácticamente, todos los endurecedores mencionados tienen el inconveniente, también referente a la salud, de que los compuestos liberados en la reticulación huelen mal, en parte muy mal, lo que significa una carga grande en especial al trabajar en recintos cerrados.

40 Para preparar las composiciones de caucho de silicona es importante que el endurecedor sea líquido a temperatura ambiente y también a temperaturas claramente inferiores, para que el endurecedor se manipule con sencillez y fiabilidad y se pueda mezclar homogéneamente con la propia composición de caucho de silicona. Si el endurecedor permanece líquido también después del transporte en invierno a temperaturas por debajo de 0°C, se ahorra durante la preparación la fusión, que requiere tiempo y la aportación de energía.

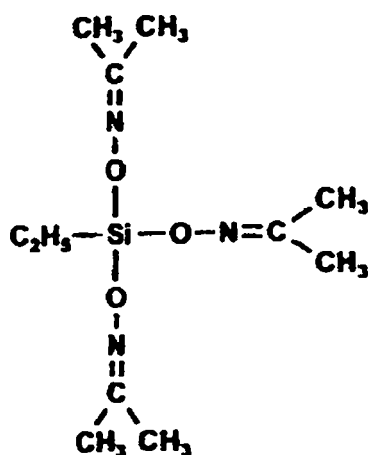
45 Finalmente, el producto de la polimerización después del endurecimiento de la composición de caucho de silicona debe ser transparente o claro.

Es cometido de la invención poner a disposición un endurecedor para composiciones de caucho de silicona en el que se soslayan los inconveniente propios del estado de la técnica o en todo caso se reduzcan.

50 El cometido de la invención se cumplimenta con el objeto de las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferibles son objeto de las reivindicaciones secundarias.

55 Es así objeto de la invención un endurecedor mejorado para composiciones de caucho de silicona, una composición que corresponde al endurecedor, y su utilización.

Es conocido un endurecedor que contiene propan-2-on-0,0',0''-(etilsilanotriil)trioxima (fórmula 1).



Fórmula 1

Este endurecedor o reticulador para composiciones de caucho de silicona tiene la propiedad, en presencia de agua o humedad del aire, de polimerizar o condensar con composiciones de poliorganosiloxano difuncionales o polifuncionales formando compuestos Si-O-Si. Son preferidos al respecto α, ω -dihidroxipoliorganosiloxanos como compuestos poliorganosiloxano difuncionales. Se entiende como tal en la presente composición una composición de caucho de silicona, preferiblemente una composición que abarca el endurecedor y compuestos poliorganosiloxano difuncionales o polifuncionales.

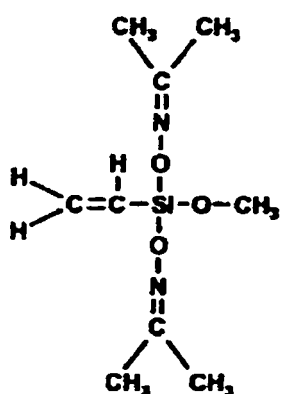
Sorprendentemente se encontró que el endurecedor tiene un efecto mejorado sobre el endurecimiento de composiciones de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire. En especial tiene la ventaja de que en la hidrólisis da propan-2-onoxima. A diferencia de los endurecedores que dan butanonoxima, las composiciones de caucho de silicona preparadas con él no tienen el deber de señalar que son potenciales generadores de cáncer, ni siquiera que son perjudiciales para la salud o irritantes. La propan-2-onoxima tampoco es corrosiva o agresiva para materiales tales como metales, morteros o piedra (mármol, etc.). Además, a diferencia de todas las oximas usuales, tiene un olor agradable.

El endurecedor es líquido hasta -20°C y por tanto cómodo de manipular.

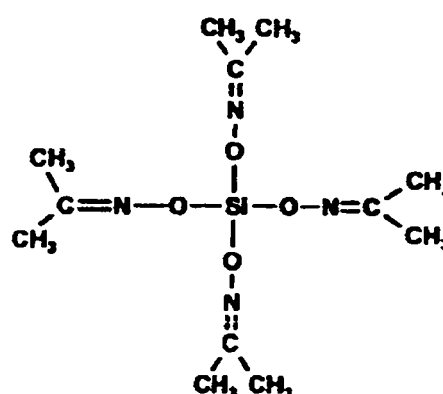
Los productos de polimerización que se preparan utilizando el endurecedor sorprendentemente están exentos de moteado y no forman en la superficie cristales, aunque el grupo de salida es un sólido (p.f. $65-68^\circ\text{C}$). Finalmente, los productos de polimerización son transparentes y claros.

En especial es objeto de la invención un endurecedor que contiene propan-2-ona-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima (fórmula 1) y propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima (fórmula 2).

Propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima (fórmula 2) y propan-2-ona-O,O',O'',O'''-(silanotetrail)tetraoxima (fórmula 3).



(Fórmula 2)



(Fórmula 3)

ES 2 330 357 T3

Con este endurecedor que junto con propan-2-ona-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima contiene también propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilandiil) dioxima se logra un efecto más mejorado en el endurecimiento de composiciones de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire. Tiene todas las propiedades positivas antes mencionadas, incluida la de que en la hidrólisis sólo libera propan-2-onaoxima. Pero además existe también la posibilidad de ajustar con precisión sus propiedades en el endurecimiento (tiempo para formar piel, tiempo para no ser pegajoso, aplicación temprana de esfuerzos) eligiendo adecuadamente el porcentaje de sus componentes.

En este sentido, preferiblemente el endurecedor contiene propan-2-ona-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima en una proporción de 20 a 80% en peso, más preferiblemente de 45 a 75% en peso, aún más preferiblemente de 50 a 60% en peso y, de forma especialmente preferible, de 50 a 55% en peso. Preferiblemente, el endurecedor contiene además propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilandiil)dioxima en una proporción de 1 a 40% en peso, más preferiblemente de 7 a 27% en peso y, de forma especialmente preferible, de 15 a 20% en peso. El endurecedor puede contener junto a los mencionados compuestos otros compuestos reticulables a base de propan-2-ona-O-alcoxialquilsiloxima(s) o propan-2-on-O-alcoxialquilsiloxima(s).

Una composición de acuerdo con la invención contiene el endurecedor antes descrito y como mínimo un compuesto organosilicio, preferiblemente el endurecedor de acuerdo con la invención antes descrito y dos, tres o más diferentes compuestos organosilicio. Un compuesto organosilicio contenido en la composición es preferiblemente un compuesto oligómero o polímero. El compuesto organosilicio polímero es preferiblemente un compuesto poliorganosiloxano difuncional, de forma especialmente preferible un polidiorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, Son muy especialmente preferidos poliorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, en especial polidialquilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo, polidialquilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo o polidiarilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo. Junto a los polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo homopolímeros se pueden usar también polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo heteropolímeros con diferentes sustituyentes orgánicos, entre los que están incluidos tanto copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos del mismo tipo en un átomo de silicio como también copolímeros de monómeros con diferentes sustituyentes orgánicos en un átomo de silicio, por ejemplo, los que tienen sustituyentes mezclados alquilo, alqueno y/o arilo. Entre los sustituyentes orgánicos preferidos están incluidos grupos alquilo de cadena lineal y ramificada con de 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, y n-, s- y t-butilo, vinilo y fenilo. Pudiendo estar sustituidos, en los sustituyentes orgánicos individuales, átomos de hidrógeno individuales o todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono por sustituyentes usuales, como átomos de halógeno o grupos funcionales como grupos hidroxilo y/o grupos amino. Se pueden utilizar así polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo con sustituyentes orgánicos fluorados parcialmente o perfluorados, o polidiorganosiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo con sustituyentes orgánicos sustituidos con grupos hidroxilo y/o amino en los átomos de silicio.

Son ejemplos especialmente preferidos de compuestos organosilíceos, polidialquilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo como, por ejemplo, polidimetilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, polidietilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, polidivinilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo, así como polidiarilsiloxanos terminados en α,ω -dihidroxilo como, por ejemplo, polidifenilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxilo. Se prefieren poliorganosiloxanos que tienen una viscosidad cinemática de 5.000 a 120.000 cSt (a 25°C), en especial los que tienen una viscosidad cinemática de 20.000 a 100.000 cSt y son especialmente preferidos los que tienen una viscosidad cinemática de 40.000 a 90.000 cSt.

Se pueden usar también mezclas de polidiorganosiloxanos con diferentes viscosidades.

En caso de que se desee, la composición de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos habituales. Son aditivos habituales cargas, colorantes, agentes suavizantes, agentes tixotrópicos, humectantes, adhesivos, catalizadores y otros. Como carga se pueden usar tanto cargas reforzadoras como no reforzadoras. Se prefiere usar cargas inorgánicas como, por ejemplo, ácidos silícicos muy dispersos, pirógenos o precipitados, hollín, polvo de cuarzo, creta, o sales metálicas u óxidos metálicos como, por ejemplo, óxido de titanio. Las cargas tales como ácidos silícicos muy dispersos, en especial ácidos silícicos pirógenos, pueden utilizarse también como agentes tixotrópicos. Los óxidos metálicos se pueden usar también como colorantes, por ejemplo, el óxido de titanio como colorante blanco. Las cargas también se pueden modificar superficialmente por procedimientos convencionales, por ejemplo, se pueden usar ácidos silícicos modificados a hidrófobos con silanos. Como agentes suavizantes se pueden emplear polidiorganosiloxanos conocidos sin grupos finales funcionales, que se diferencian por ello de los compuestos organosilicio utilizados de acuerdo con la invención, y/o hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos, preferiblemente los que tienen un peso molecular de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000 cuya viscosidad es baja y que son suficientemente compatibles con polisiloxanos. Los agentes suavizantes preferiblemente tienen una viscosidad cinemática de 1 a 5.000 cSt (a 25°C) y, de forma especialmente preferible, de 90 a 200 cSt.

Entre los ejemplos de suavizantes están incluidos polidimetilsiloxanos con una viscosidad de 90 a 120 cSt, en especial de 100 cSt, figuran aceites de parafina y alquilbencenos polisustituidos.

Como humectante o adhesivo se usan preferiblemente compuestos de silano conocidos con sustituyentes orgánicos que presentan grupos reactivos en el átomo de silicio, que se diferencian de los compuestos organosilicio utilizados de acuerdo con la invención, como por ejemplo, organosilanos con grupos reactivos amina, ácido carbónico, epoxi y tiol. Entre los ejemplos especialmente preferidos están incluidos aminosilanos, como aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano. Se pueden usar catalizadores metalorgánicos, como se emplean habitualmente para polisiloxanos reticulables

ES 2 330 357 T3

por condensación. Son catalizadores preferidos compuestos orgánicos de estaño como dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano u octoato de estaño(II). Se pueden usar igualmente catalizadores basados en titanio, zirconio o aluminio.

5 Se encontró que la composición, en ausencia de humedad, se puede conservar en períodos de más de 12 meses y que bajo la influencia de agua o humedad del aire polimeriza a temperatura ambiente.

Además es ventajoso que la composición al endurecer formando una composición de caucho de silicona sólo libere propan-2-onaxima que, a diferencia de la butan-2-onaxima, es inócua desde el punto de vista de la salud, que no es
10 ni corrosiva ni agresiva frente a materiales tales como metales, mortero o piedra (mármol, etc.) y que tiene un olor agradable. La masa endurecida sorprendentemente no presenta moteado y no tiene cristales. Además es transparente, o clara.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención contiene de 40 a 99% en peso del compuesto organosilicio y de 1 a 60% en peso del endurecedor de acuerdo con la invención. Más preferiblemente, la composición
15 contiene de 50 a 70% en peso del compuesto organosilicio y de 1 a 10% en peso del endurecedor de acuerdo con la invención, y de forma especialmente preferible, de 50 a 60% en peso del compuesto organosilicio y de 3 a 5% en peso del endurecedor de acuerdo con la invención, siendo el resto en cada caso aditivos habituales.

Es también objeto de la invención un uso de la composición de acuerdo con la invención como agente de selladura, adhesivo o revestimiento. Preferiblemente la composición se emplea en construcción como agente de selladura o como
20 adhesivo, en especial para juntas en construcción sobre la superficie o subterráneas, construcción con vidrio y ventanas (preferido) y en el campo de los sanitarios. Hay otros usos en la construcción de máquinas, por ejemplo en la industria del automóvil (preferido), la industria eléctrica, la industria textil o en la construcción de instalaciones industriales.

Ejemplo 1 de Referencia

Se prepara una composición de caucho de silicona como material de selladura con la formulación siguiente:

30 47 g de endurecedor, esto es, propan-2-on-0,0',0''-(etilsilantriiil)trioxima con un contenido > 2% tanto de dímeros 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,

35 219 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt,

108 g de ácido silícico muy disperso,

40 100 g de Hydrosil G 250H,

4 g de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano,

1,2 g de dilaurato de dibutilestano.

45 El material de selladura tiene después de exponerlo al aire:

- un tiempo para formación de piel de 20 min,
- 50 - un tiempo para perder la pegajosidad de 90 min,
- posibilidad de una aplicación temprana de esfuerzos a material después de 100 min,
- endurecimiento total después de 36 horas,
- 55 - aspecto transparente,
- olor agradable.

60 Ejemplo 1

Se prepara una composición de caucho de silicona como material de selladura con la formulación siguiente:

65 45 g de endurecedor, a saber, mezcla de: 59% de propan-2-on-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima y 34% de propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilisilandiil)dioxima así como sus dímeros y trímeros hasta 100%,

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

ES 2 330 357 T3

260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt,

90 g de ácido silícico muy disperso,

5 15 de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano,

5 g de Shellsol 140/160,

0,2 g de dilaurato de dibutilestano.

10

El agente de selladura tiene después de exponerlo al aire:

- un tiempo para formación de piel de 10 min,

15

- un tiempo para perder la pegajosidad de 40 min,

- posibilidad de una aplicación temprana de esfuerzos al material después de 50 min,

20

- endurecimiento total después de 24 horas,

- aspecto transparente,

- olor agradable.

25

Ejemplo 2 de Referencia

Se prepara una composición de caucho de silicona como material de selladura con la formulación siguiente:

30

45 g de endurecedor, a saber, mezcla de: 69% de propan-2-on-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima y 24% de propan-2-on-a-O,O',O'',O'''-(silanotetrail)tetraoxima así como sus dímeros y trímeros hasta 100%,

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

35

260 g de polidimetilsiloxano con una viscosidad de 100 cSt,

90 g de ácido silícico muy disperso,

40

15 de aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano,

5 g de Shellsol 140/160,

0,2 g de dilaurato de dibutilestano.

45

El agente de selladura tiene después de exponerlo al aire:

- un tiempo para formación de piel de 12 min,

50

- un tiempo para perder la pegajosidad de 50 min,

- posibilidad de una aplicación temprana de esfuerzos al material después de 50 min,

- endurecimiento total después de 24 horas,

55

- aspecto transparente,

- olor agradable.

60

65

ES 2 330 357 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Endurecedor, **caracterizado** porque contiene propan-2-ona-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima y propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima.
2. Endurecedor según la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 50 a 60% en peso, de propan-2-ona-O,O',O''-(etilsilanotriil)trioxima.
- 10 3. Endurecedor según la reivindicación 2, **caracterizado** porque contiene de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 7 a 33% en peso de propan-2-ona-O,O'-(metoxivinilsilanodiil)dioxima.
4. Composición **caracterizada** porque contiene el endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 3 y un compuesto organosilíceo.
- 15 5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el compuesto organosilíceo es un compuesto poliorganosiloxano terminado en α,ω -dihidroxi, en especial un polidialquilsiloxano terminado en α,ω -dihidroxi.
- 20 6. Composición según la reivindicación 4 o 5, **caracterizada** porque contiene de 40 a 90% en peso del compuesto organosilíceo y de 1 a 10% en peso del endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 7.
7. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 4, 5 o 6 como agente de selladura, adhesivo o agente de revestimiento.

25

30

35

40

45

50

55

60

65