



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 269 533**

⑤1 Int. Cl.:
C08G 77/04 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02004869 .0**
⑧6 Fecha de presentación : **04.03.2002**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1342742**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

⑤4 Título: **Masa de polisiloxano endurecible a temperatura ambiente.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

⑦3 Titular/es: **hanse chemie AG.**
Charlottenburger Strasse 9
21502 Geesthacht, DE

⑦2 Inventor/es: **Stenert, Michael y**
Block, Hermann

⑦4 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Masa de polisiloxano endurecible a temperatura ambiente.

La invención se refiere a una masa de polisiloxano endurecible a temperatura ambiente.

Las masas de polisiloxano o silicona endurecibles a temperatura ambiente (compuestos RTV (room temperature vulcanising)) se usan en forma de las denominadas masas de sellado de silicona para muchos fines. Habitualmente, son especialmente masas de un componente (RTV-1) que se endurecen por la entrada de humedad del aire. Contienen generalmente polidiorganosiloxanos hidroxifuncionales y reticulantes de silano, generalmente los denominados oximosilanos. Con la entrada de humedad del aire condensan el hidroxipolisiloxano y el reticulante de silano dando una alcanonoxima, generalmente butanonoxima. Estos denominados sellantes de oxima se prefieren en la práctica, ya que las propiedades varían en un amplio intervalo sin un gran esfuerzo de desarrollo y pueden adaptarse a los requisitos de aplicación técnica. Poseen muy buenas capacidades de almacenamiento.

En el endurecimiento por condensación, se libera butanonoxima como producto de disociación. También en o inmediatamente después del proceso de fabricación de la masa se libera ya una determinada cantidad de butanonoxima ya que el butanonoximosilano añadido como reticulante reacciona parcialmente con el agua presente en los componentes de formulación y así se escinde butanonoxima. La masa de sellado situada en el cartucho todavía no endurecido contiene por tanto siempre una determinada proporción de butanonoxima.

Se sospecha que la butanonoxima es carcinógena. A partir del 1 de julio de 2002, es obligatorio etiquetar todos los envases que contengan más de 1% de butanonoxima. Esta proporción se alcanza o sobrepasa generalmente en los RTV-1 habituales basados en oxima por las reacciones secundarias ocurridas en la fabricación y descritas anteriormente.

Igualmente, son conocidos los denominados sellantes alcoxi. Aquí pueden hacerse reaccionar en el endurecimiento polisiloxanos hidroxifuncionales con alcoxisilanos como reticulantes. La formulación de dichos RTV-1 basados en alcoxi es problemática, ya que la estabilidad durante el almacenamiento es reducida y en cualquier caso debe estar presente un catalizador adecuado para posibilitar el endurecimiento.

La presente invención tiene como objetivo conseguir una masa de polisiloxano del tipo citado al principio que no presente las desventajas citadas de las masas sellantes de oxima y sea fácilmente formulable.

Las masas de polisiloxano endurecibles a temperatura ambiente según la invención contienen los siguientes componentes:

a) polisiloxanos capaces de reticulación que contienen grupos aciloxi como grupos funcionales;

b) reticulantes de alcoxisilano.

En primer lugar, se explican algunos términos usados en el marco de la invención.

El término “masa de polisiloxano endurecible a temperatura ambiente” o RTV es familiar para el experto y se explica, por ejemplo, en la “Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 5ª ed., vol. A 24, pag. 72.

Los polisiloxanos presentes en las masas presentes según la invención deben ser capaces de reticulación. Esto significa que contienen al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con el reticulante igualmente presente. Según la invención, se prevé que los polisiloxanos contengan al menos parcialmente (no necesariamente de modo exclusivo) grupos aciloxi como grupos funcionales capaces de reticulación. En el proceso de reticulación (condensación) se escinde el grupo acilo en forma de ácido.

El término reticulante de alcoxisilano designa silanos que contienen grupos alcoxi como grupos funcionales capaces de participar en una reacción de reticulación (véase, por ejemplo, la Tabla 8 de las páginas citadas de la “Ullmanns Encyclopedia”).

El núcleo de la invención se basa en prever como grupos funcionales en los polisiloxanos capaces de reticulación grupos funcionales aciloxi en lugar de los grupos hidroxilo habituales en el estado de la técnica. De este modo, es posible usar los alcoxisilanos ya conocidos como tales en el estado de la técnica como reticulantes de silano, y a pesar de ello alcanzar una reactividad suficiente y por tanto un rápido endurecimiento de la masa de polisiloxano por la influencia de la humedad del aire, sin que haya que plantear requisitos especiales de catalizador de reticulación. Los aciloxi-polisiloxanos muestran con los alcoxisilanos una reactividad considerablemente más elevada que los polisiloxanos hidroxifuncionales usados en el estado de la técnica.

En el estado de la técnica son ya conocidos los denominados sellantes de acetoxi, en los que reaccionan hidroxipolisiloxanos con acetoxisilano para el endurecimiento. Estos sellantes de acetoxi se usan muy poco en el estado de la técnica, ya que se endurecen con liberación de ácido acético corrosivo.

La invención utiliza a diferencia de este estado de la técnica los grupos acetoxi como grupos funcionales reactivos en polisiloxano en lugar de silano, y deja condensar estos grupos acetoxi del polisiloxano durante el endurecimiento de la masa de RTV con los grupos alcoxi menos reactivos del reticulante de silano.

Según la invención, puede preverse que el endurecimiento se realice en gran medida mediante condensación de grupos aciloxi del polisiloxano con grupos alcoxi del reticulante de polisiloxano. Sin embargo, es posible en el marco de la invención, y frecuentemente se prefiere, usar como grupos funcionales en los polisiloxanos otros grupos funcionales además de grupos aciloxi como, por ejemplo, grupos hidroxí. Los reticulantes de silano pueden contener en este caso como grupos funcionales, además de grupos alcoxi, otros grupos como los grupos butanonoxima conocidos en el estado de la técnica. Los reticulantes de silano pueden combinar grupos alcoxi y otros grupos funcionales en la misma molécula o pueden contener en la masa mezclas de reticulantes de silano con distintos grupos funcionales. En esta forma de realización de la invención, preferiblemente la proporción de grupos oxima en el reticulante de silano añadido es tan baja que en la masa almacenada en el cartucho no se supera el valor límite de proporción de butanonoxima que obliga al etiquetado (1%). Sin embargo, una ventaja especial de la combinación de la presente invención con la reticulación con oxima del estado de la técnica se basa en que entonces en la reacción de endurecimiento se liberan tanto pequeñas cantidades de ácido (generalmente ácido acético) como butanonoxima, y en que estos dos productos de escisión se unen entre sí en forma de un producto de adición. La butanonoxima así unida no es butanonoxima libre, por tanto no se incluye en la proporción de butanonoxima que obliga al etiquetado. Mediante la unión del ácido liberado se evita además el olor a vinagre de la masa endurecida o la corrosividad de la misma.

Los grupos aciloxi previstos según la invención muestran preferiblemente un resto hidrocarburo (especialmente resto alcano) de 1 a 8 átomos de C que puede ser lineal o ramificado. Son grupos aciloxi especialmente preferidos los grupos acetoxi.

Se prefiere que los polisiloxanos capaces de reticulación sean al menos parcialmente polidiaciloxisiloxanos. En consecuencia, preferiblemente los reticulantes de alcóxisilano contienen al menos parcialmente dos o más grupos alcoxi en una molécula.

Como ya se ha mencionado, es igualmente posible combinar en un reticulante de silano por ejemplo dos grupos funcionales (grupos alcoxi y grupos oxima), lo mismo es válido para la combinación de grupos aciloxi y grupos hidroxí como grupos funcionales en el polisiloxano. Como reticulantes de silano, pueden usarse igualmente condensados parciales de silanos que contienen grupos alcoxi y, dado el caso, otros grupos funcionales. Los reticulantes de alcóxisilano en el sentido de la invención son en consecuencia silanos capaces de reticulación que contienen entre los grupos funcionales al menos un grupo alcoxi.

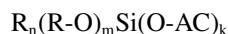
Es objeto de la invención además un procedimiento para la fabricación de una masa de polisiloxano según la invención, en el que se hacen reaccionar polisiloxanos que contienen grupos hidroxí reactivos con silanos que contienen grupos aciloxi. A continuación o simultáneamente, se añade el reticulante de alcóxisilano según la invención. Preferiblemente, los aciloxisilanos contienen al menos dos grupos aciloxi.

En la primera etapa de reacción citada, se forman a partir de los polisiloxanos hidroxifuncionales los polisiloxanos aciloxifuncionales previstos según la invención. En esta primera etapa, se forman polisiloxanos capaces de reticulación que contienen grupos aciloxi como grupos funcionales.

En los polisiloxanos que contienen grupos hidroxí reactivos utilizados en la primera etapa de la reacción se trata preferiblemente de polidiorganosiloxanos, más preferiblemente de polidimetilsiloxanos. Pueden utilizarse especialmente polidiorganosiloxanos α,ω -funcionales.

Los silanos aciloxifuncionales utilizados en la primera etapa se seleccionan preferiblemente del grupo compuesto por:

a) silanos de fórmula general:



en la que Ac representa un resto acilo y R hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-8 átomos de C dado el caso sustituido, en la que los R pueden ser iguales o distintos y en la que para los subíndices es válido:

k: 1 a 4

m: 0 a 2

n: 0 a 2

k+m+n= 4

ES 2 269 533 T3

b) mezclas de silanos según a) con silanos que se definen como en a) en los que, sin embargo, para los subíndices es válido:

k: 0 a 4

m: 0 a 4

n: 0 a 4

k+m+n= 4

c) condensados parcialmente hidrolizados de silanos según a) o mezclas según b).

La proporción de silanos que contienen grupos aciloxi referida a los polisiloxanos que contienen grupos hidroxilo reactivos en la primera etapa de reacción asciende preferiblemente a 0,01-2% en peso, más preferiblemente 0,05-1,5% en peso, más preferiblemente 0,1-0,5% en peso. Para los silanos según a), es válido preferiblemente que k: 2 a 4, m: 0 a 2, n: 0 a 2, k+m+n= 4.

En la masa de polisiloxano fabricada según la invención, la proporción total de reticulantes de silano (reticulante de alcoxisilano y opcionalmente otros reticulantes de silano, por ejemplo, con grupos oxima) referida a los polisiloxanos capaces de reticulación se encuentra preferiblemente entre 3-8% en peso.

Siempre que según una forma de realización preferida de la invención se usen tanto alcoxisilanos como de oximosilanos (en forma de mezcla física o con grupos alcoxi u oxima en la misma molécula) como reticulante de silano, la relación molar de grupos alcoxi y oxima en este reticulante se encuentra preferiblemente entre 1:4 y 4:1, más preferiblemente entre 1:2 y 2:1.

En los polidimetilsiloxanos utilizados preferiblemente como polisiloxanos capaces de reticulación, los grupos metilo pueden sustituirse por grupos vinilo, fenilo, alquilo o halógenoalquilo C₂ a C₈. Los polisiloxanos son preferiblemente esencialmente lineales, pero pueden estar presentes también unidades organosililo eficaces ramificadas. Las viscosidades preferidas de los polisiloxanos se encuentran entre 0,1 y 1.000 Pa.s, más preferiblemente 1 y 100 Pa.s, más preferiblemente 5 y 1.000 Pa.s, de forma especialmente preferida 20 a 400 Pa.s.

Como plastificante pueden usarse polidiorganosiloxanos finalizados y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, preferiblemente en el intervalo de peso molecular de aproximadamente 100 a 1.000, cuya volatilidad sea baja y su compatibilidad con polisiloxanos sea suficiente. Por ejemplo, se citan aceites de parafina, alquilbencenos polisustituidos u oligoméricos, preferiblemente alquenos C₃ a C₅ ramificados. La viscosidad del plastificante se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1-1 Pa.s.

Los reticulantes de silano utilizables según la invención son, por ejemplo: tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, vinitrietoxisilano, etiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, tetrabutanonoximosilano, metiltributanonoximosilano, etiltributanonoximosilano, viniltributanonoximosilano, etiltripropanonoximosilano, viniltripentanon(2)oximosilano, dimetoxidibutanonoximosilano, etoxitributanonoximosilano, trimetoxibutanonoximosilano, *tert*-butoxitributanonoximosilano, dimetoxidibutanonoximosilano, metilmetoxidibutanonoximosilano, vinilmetoxidibutanonoximosilano, etilmetoxidibutanonoximosilano, vinildimetoxibutanonoximosilano, metildietoxibutanonoximosilano, metildimetoxipropanonoximosilano, metildimetoxipentanon(2)oximosilano, tetrametoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, metiltriisopropenoxisilano, viniltriisopropenoxisilano, feniltriisopropenoxisilano y tetraisopropenoxisilano.

Son silanos usados preferiblemente: metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetrabutanonoximosilano, metiltributanonoximosilano, viniltributanonoximosilano, vinildimetoxibutanonoximosilano, metildietoxibutanonoximosilano y dimetoxidibutanonoximosilano.

En las masas de polisiloxano según la invención pueden estar contenidos otros coadyuvantes y cargas. Son coadyuvantes habituales, por ejemplo, disolventes orgánicos como, por ejemplo, tolueno, hexano, isoparafinas; además de pigmentos coloreados o ácidos orgánicos como, por ejemplo, ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico y ácido dodecylbencenosulfónico.

Las cargas son preferiblemente cargas reforzantes y no reforzantes como, por ejemplo, sílice pirogénica o precipitada, negro de humo, cuarzo molido, creta precipitada o molida, así como óxidos, sulfatos, silicatos, hidróxidos, carbonatos y/o hidrogenocarbonatos metálicos. Las cargas pueden ser, dado el caso, de superficie modificada. Pueden utilizarse mezclas de cargas de cualquier composición.

Es una carga preferida sílice pirogénica usada como agente de tixotropía. Puede usarse sílice no tratada hidrófila así como hidrófoba tratada con distintos silanos. Se prefiere usar sílice hidrófila con una superficie BET de 100 a 300 m²/g.

ES 2 269 533 T3

Son otros componentes opcionales, por ejemplo, adhesivos como aminosilanos, metacrilosilanos, epoxisilanos o mercaptosilanos.

5 Como catalizadores para la reacción de polimerización pueden usarse compuestos organometálicos utilizados habitualmente para polisiloxanos reticulables por condensación, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, octoato de estaño II y similares. Son igualmente utilizables catalizadores basados en compuestos de titanio, circonio o aluminio.

10 Son ejemplos de aciloxisilanos utilizables para la primera etapa de reacción del procedimiento según la invención tetraacetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, metiletoxidiacetoxisilano, dimetoxidiacetoxisilano, fenilmetoxidiacetoxisilano, dibutoxidiacetoxisilano, trimetilacetoxisilano, trietoxiacetoxisilano, fenildimetilacetoxisilano, metildibutoxiacetoxisilano, dimetilmetoxiacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, propiltriacetoxisilano, metilvinildiacetoxisilano, etilvinildiacetoxisilano, octiltriacetoxisilano, octilmetildiacetoxisilano y sistemas con otro resto ácido carboxílico. Se prefieren metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, di-*tert*-butoxidiacetoxisilano, trimetilacetoxisilano. En el caso que estos silanos contengan únicamente un grupo aciloxi, pueden usarse sólo
15 junto con otros aciloxisilanos con al menos dos grupos aciloxi en la molécula.

Las masas de polisiloxano según la invención pueden fabricarse en grupos de mezclado habituales en el estado de la técnica como, por ejemplo, en mezcladores planetarios, disolvedores, mezcladores de mariposa o tornillos sin fin
20 mezcladores de acción continua. Preferiblemente, el mezclado de las proporciones se realiza a temperatura ambiente.

La invención se ilustra a continuación mediante ejemplos.

25 *Determinación del contenido de MEKO (metiletilcetona, producto de degradación de butanonoxima)*

Todos los trabajos siguientes se llevan a cabo en condiciones de gas inerte (atmósfera de N₂). Se inyecta en primer lugar un 20% del contenido de un cartucho de PE y se desecha. Se usa el producto inyectado después para estudio analítico del modo siguiente: se mezcla un 99% en peso de la pasta con un 1% en peso de decalina seca (patrón interno)
30 y con 400 partes en peso de éster isopropílico del ácido acético seco, y se centrifuga durante 30 min a 10.000 rpm. Se analiza por cromatografía de gases la disolución clara sobrenadante y se registran los componentes volátiles.

La calibración de los contenidos de MEKO resultantes de los ejemplos y ejemplos comparativos se realizó mediante medidas de cromatografía de gases separadas de distintas relaciones de decalina/MEKO, así como especialmente mediante medidas de sistemas con contenido definido de MEKO (% en peso) y decalina (% en peso).
35

Estabilidad durante el almacenamiento

Se ensaya la estabilidad durante el almacenamiento de las pastas mediante un almacenamiento del producto no
40 reticulado

a) a 100°C durante 24 h,

45 b) a 50°C durante 1 mes.

Cuando el producto después de este tratamiento se endurece todavía sin adhesión, se garantiza una estabilidad durante el almacenamiento de al menos 6 meses a temperatura ambiente.

Ejemplo 1

50 Se mezclan en un mezclador planetario

I 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano que contiene grupos hidroxil unidos a Si terminales, con una viscosidad de 50.000 mPa.s

55 II 31 partes en peso de un polidimetilsiloxano bloqueado terminalmente con grupos trimetilsililoxi, con una viscosidad de 1.000 mPa.s,

y se desgasifica con agitación a vacío. A continuación, se dosifican

60 III 0,3 partes en peso de dimetildiacetoxisilano

y se mezcla a vacío durante 10 min. En la siguiente etapa, se dosifican

65 IV 4,5 partes en peso y 3,0 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano y viniltrietoxisilano,

V 1,2 partes en peso de 3-aminopropiltrietoxisilano,

ES 2 269 533 T3

y se mezcla durante otros 10 min a vacío. A continuación, se introducen con agitación

VI 12,2 partes en peso de una sílice pirogénica con una superficie BET de 150 m²/g y se homogeneiza totalmente.

5 Después, se agita durante 15 min a vacío y se dosifican

VII 0,12 partes en peso de dilaurato de di-n-butilestaño

y se mezcla de nuevo durante 10 min a vacío. Se rellenan con las pastas cartuchos de PE con exclusión de aire.

10 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

Ejemplo 2

15 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

III 0,3 partes en peso de dimetildiacetoxisilano,

20 IV 1,0 parte en peso de tetraquis-(2-butanonoxima)silano,

2,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,

4,0 partes en peso de viniltrimetoxisilano.

25 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,6% en peso.

Ejemplo 3

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

30 III 0,15 partes en peso de etiltriacetoxisilano,

IV 4,5 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano,

35 3,0 partes en peso de tetraetoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

Ejemplo 4

40 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

III 0,15 partes en peso de etiltriacetoxisilano,

45 IV 3,0 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,

4,5 partes en peso de metiltrimetoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,6% en peso.

50 Ejemplo 5

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

55 III 0,15 partes en peso de etiltriacetoxisilano,

IV 4,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,

3,0 partes en peso de metiltrimetoxisilano.

60 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,8% en peso.

Ejemplo 6

65 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

III 0,15 partes en peso de metiltriacetoxisilano,

ES 2 269 533 T3

- IV 1,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,
6,0 partes en peso de dimetoxidi-(2-butanonoxima)silano.

5 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,8% en peso.

Ejemplo 7

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- 10 III 0,15 partes en peso de metiltriacetoxisilano,
IV 1,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,
15 2,0 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano,
3,5 partes en peso de tetraetoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,5% en peso.

20 Ejemplo 8

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- 25 III 0,15 partes en peso de metiltriacetoxisilano,
IV 1,5 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano,
6,0 partes en peso de dietoximono-(2-butanonoxima)vinilsilano.

30 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,5% en peso.

Ejemplo 9

35 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- III 0,3 partes en peso de di-*terc*-butoxidiacetoxisilano,
IV 7,5 partes en peso de di-(2-butanonoxima)etoxivinilsilano,

40 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,6% en peso.

Ejemplo 10

45 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- III 0,3 partes en peso de di-*terc*-butoxidiacetoxisilano,
IV 4,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,
50 3,0 partes en peso de tetrametoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

55 Ejemplo 11

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- III 0,3 partes en peso de di-*terc*-butoxidiacetoxisilano,
60 IV 1,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,
2,5 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano,
2,5 partes en peso de metiltrimetoxisilano.

65 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,5% en peso.

ES 2 269 533 T3

Ejemplo 12

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- 5 III 0,05 partes en peso de trimetilacetoxisilano,
0,10 partes en peso de metiltriacetoxisilano,
10 IV 3,0 partes en peso de tetraquis-(2-butanonoxima)silano,
4,5 partes en peso de metiltrietoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

15 Ejemplo 13

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- 20 III 0,05 partes en peso de trimetilacetoxisilano,
0,10 partes en peso de etiltriacetoxisilano,
IV 6,0 partes en peso de tris-(2-butanonoxima)metoxisilano,
25 1,5 partes en peso de viniltrimetoxisilano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,6% en peso.

Ejemplo 14

- 30 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que se utilizan

- III 0,05 partes en peso de trimetilacetoxisilano,
35 0,10 partes en peso de etiltriacetoxisilano,
IV 5,0 partes en peso de tris-(2-butanonoxima)metoxisilano,
2,5 partes en peso de viniltrimetoxisilano.

- 40 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,4% en peso.

Todas las masas de polisiloxano fabricadas según los ejemplos 1 a 14 se endurecen tanto después de un almacenamiento a 100°C durante 24 horas como de un almacenamiento a 50°C durante un mes y posterior aplicación sin problemas a un elastómero sin adhesión. Las masas no reticuladas son estables tanto poco después de la fabricación
45 como después de su almacenamiento en las condiciones anteriormente citadas durante un periodo de un mes.

Ejemplo comparativo 1

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que

- 50 III no se utiliza un silano de fórmula general $R_n(R-O)_mSi(O-Ac)_k$,
IV se utilizan 1,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano,
55 6,0 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 1,1% en peso.

Ejemplo comparativo 2

- 60 Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que

- III no se utiliza un silano de fórmula general $R_n(R-O)_mSi(O-Ac)_k$,
65 IV se utilizan 7,5 partes en peso de viniltris-(2-butanonoxima)silano.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 1,2% en peso.

ES 2 269 533 T3

Las masas de polisiloxano fabricadas según los ejemplos comparativos 1 y 2 presentan una capacidad de almacenamiento y estabilidad suficientes igualmente que los ejemplos según la invención, pero el contenido de MEKO como indicador del contenido de butanonoxima se encuentra por encima del valor límite obligatorio de etiquetar.

5 Ejemplo comparativo 3

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que

10 III no se utiliza un silano de fórmula general $R_n(R-O)_mSi(O-Ac)_k$,

IV se utilizan 7,5 partes en peso de vinil-Si-(2-butanonoxima)-1,5-(metoxi)-1,5.

El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

15 Ejemplo comparativo 4

Se repite el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 con la modificación de que

20 III no se utiliza un silano de fórmula general $R_n(R-O)_mSi(O-Ac)_k$,

IV se utilizan 4,5 partes en peso de metiltris-(2-butanonoxima)silano,
3,0 partes en peso de viniltrimetoxisilano.

25 El contenido de MEKO en el producto no reticulado asciende a 0,7% en peso.

30 Las masas de polisiloxano según los ejemplos comparativos 3 y 4 no se endurecieron después de dejar almacenadas durante 24 horas a 100°C o un mes a 50°C. Permanecieron pastosas después de este almacenamiento. El producto no reticulado no es estable, sino que se degradó tanto poco después de la fabricación como después del almacenamiento en las condiciones dadas.

35 Estos ejemplos comparativos prueban que sin los aciloxipolisiloxanos capaces de reticulación según la invención no pueden fabricarse masas de polisiloxano suficientemente estables durante el almacenamiento y estables cuyo contenido de MEKO o contenido de butanonoxima permanezcan por debajo del valor límite de 1% en peso.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Masa de polisiloxano endurecible a temperatura ambiente, que contiene:

- a) polisiloxanos capaces de reticulación que contienen grupos aciloxi como grupos funcionales,
- b) reticulantes de alcoxisilano.

2. Masa de polisiloxano según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los polisiloxanos contienen grupos hidroxilo y grupos aciloxi como grupos funcionales.

3. Masa de polisiloxano según la reivindicación 2, **caracterizada** porque contiene una mezcla de alcoxi- y oximosilanos y/o silanos con grupos alcoxi y oxima en la misma molécula como reticulante.

4. Masa de polisiloxano según la reivindicación 3, **caracterizada** porque la relación molar entre grupos alcoxi y oxima se encuentra entre 1:4 y 4:1, preferiblemente 1:2 y 2:1.

5. Masa de polisiloxano según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque los grupos aciloxi presentan la fórmula $-O-C=O-R$, en la que R es igual a H o un resto hidrocarburo de 1-8 átomos de C.

6. Masa de polisiloxano según la reivindicación 5, **caracterizada** porque los grupos aciloxi son total o parcialmente grupos acetoxi.

7. Masa de polisiloxano según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque contiene polidiaciloxisiloxanos.

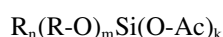
8. Masa de polisiloxano según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque los reticulantes de alcoxisilano contienen dos o más grupos alcoxi.

9. Procedimiento para la fabricación de una masa de polisiloxano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hacen reaccionar polisiloxanos que contienen grupos hidroxilo reactivos con silanos que contienen grupos aciloxi, y a continuación o simultáneamente se añaden reticulantes de alcoxisilano.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque los polisiloxanos que contienen grupos hidroxilo reactivos son polidiorganosiloxanos, preferiblemente polidimetilsiloxanos.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado** porque los silanos que contienen grupos aciloxi se seleccionan del grupo compuesto por:

- a) silanos de fórmula general:



en la que Ac representa un resto acilo y R hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-8 átomos de C dado el caso sustituido, en la que los R pueden ser iguales o distintos y en la que para los subíndices es válido:

k: 1 a 4

m: 0 a 2

n: 0 a 2

k+m+n= 4

b) mezclas de silanos según a) con silanos que se definen como en a) en los que sin embargo para los subíndices es válido:

k: 0 a 4

m: 0 a 4

n: 0 a 4

k+m+n= 4

- c) condensados parcialmente hidrolizados de silanos según a) o mezclas según b).

ES 2 269 533 T3

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** porque la proporción de silanos que contienen grupos aciloxi referida a los polisiloxanos que contienen grupos hidroxil reactivos asciende a 0,01-2% en peso, preferiblemente 0,05-1,5% en peso, más preferiblemente 0,1-0,5% en peso.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65