

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 586**

51 Int. Cl.:  
**C08L 83/08** (2006.01)  
**C09J 183/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07819989 .0**  
96 Fecha de presentación: **30.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2061841**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE SILICONA.**

30 Prioridad:  
**30.08.2006 EP 06119744**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.12.2011**

73 Titular/es:  
**SIKA TECHNOLOGY AG  
ZUGERSTRASSE 50  
CH-6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:  
**BANKWITZ, Uwe;  
KRANJCEVIC, Boris;  
DJURDJEVIC, Alexander y  
BIANCHI, Davide**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 586 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**

Composición de silicona

**Sector técnico**

El presente invento se refiere al sector de las composiciones de siliconas.

**5 Estado de la técnica**

Las siliconas son unas composiciones conocidas, que se emplean ya desde hace mucho tiempo como materiales de estanqueidad. Las siliconas de un solo componente son reactivas con la humedad y se endurecen bajo la influencia del agua. Constituye un estado de la técnica el hecho de que tales composiciones de siliconas están constituidas a base de poli(diorganosiloxanos) y de un agente reticulante.

10 Dependiendo del grupo lábil y de la especie, que se libera al realizar el endurecimiento, se establece diferencia entre composiciones de siliconas que se reticulan en condiciones ácidas o que se reticulan en condiciones neutras.

Las composiciones de siliconas que se reticulan en condiciones ácidas tienen, por ejemplo, grupos aciloxi-silanos, que desprenden ácidos carboxílicos al realizar la reticulación. Resulta desventajoso en el caso de estos sistemas que se reticulan en condiciones ácidas, sin embargo, el hecho de que el olor del ácido carboxílico formado al realizar la reticulación es percibido en muchos casos como perturbador. El documento de solicitud de patente europea EP-A-1 342 742 describe una masa de polisiloxanos, que tiene polisiloxanos terminados en grupos aciloxi-silanos así como un agente reticulante del tipo de alcoxi-silano. Tales composiciones de siliconas que se reticulan en condiciones ácidas son, sin embargo, desventajosas, puesto que junto al olor perturbador el ácido carboxílico formado en el caso de una utilización sobre determinados sustratos, tales como por ejemplo metales u hormigón, puede conducir a problemas. Además, tales composiciones de siliconas presentan también problemas en la estabilidad en almacenamiento.

15

20

Las composiciones de siliconas que se reticulan en condiciones neutras tienen, por ejemplo, grupos alcoxi-silano o cetoximo-silano.

25 Las composiciones de siliconas que se basan en alcoxi-silanos tienen la gran desventaja de que ellas presentan una estabilidad en almacenamiento acortada y determinadas debilidades en la adhesión sobre diferentes sustratos.

Por ejemplo el documento EP-A-384 609 describe un polisiloxano terminado en hidroxilo, que es reticulado con alcoxi- o alcoxi-alcoxi-silanos y es formulado directamente. Una tal composición de siliconas tiene sin embargo algunas desventajas, que consisten por ejemplo en que la hidrólisis de los grupos alcoxi-silanos es relativamente lenta y, en comparación con las composiciones de siliconas que son reticuladas con oximas, tienen una menor velocidad de endurecimiento a fondo, una menor estabilidad en almacenamiento y debilidades en la adhesión.

30

El documento EP-A-0 543 615 describe unas composiciones de siliconas, que tienen un polisiloxano terminado en hidroxilo y como agentes reticulantes cetoximo-silanos y se formulan directamente. Tales composiciones de siliconas tienen sin embargo ciertamente una estabilidad en almacenamiento y una adhesión mejoradas, pero tienen un olor muy fuerte, que es causado por el intenso olor de la cetoxima formada al realizar la reticulación. La gran cantidad de las cetoximas formadas es también desventajosa en el sentido de que las cetoximas, en particular la metil-etil-cetoxima (MEKO) que se pueden encontrar con frecuencia, se consideran como perjudiciales para la salud y, como consecuencia de ello, de que tales composiciones de siliconas son clasificadas como "Xn" con las normas válidas en la Unión Europea (EU) y se han de caracterizar con el grado de peligro "R40" (hay sospecha de un efecto generador de cáncer).

35

La utilización de polisiloxanos terminados en alcoxi en combinación con agentes reticulantes del tipo de alcoxi-silanos se describe por ejemplo en el documento de patente alemana DE-C-195 07 416. Aquí, a causa de la adición de los compuestos fosforados, se mejoran la adhesión y la estabilidad en almacenamiento malas de polisiloxanos puramente terminados en alcoxi. El mejoramiento es, sin embargo, solo de pequeña medida y sigue siendo todavía significativamente peor que el de las composiciones que se reticulan con cetoximas. Además, ellos presentan en muchos casos grandes problemas en el endurecimiento a fondo, lo cual se debe valorar como una gran desventaja, sobre todo en el caso de usos en capas gruesas.

40

45

**Exposición del invento**

Es misión del presente invento, por lo tanto, superar las desventajas del estado de la técnica y poner a disposición en particular una composición de siliconas que se reticule en condiciones neutras, y que tenga un pequeño olor en combinación con una buena adhesión y una buena estabilidad en almacenamiento.

50

Sorprendentemente, esto se pudo conseguir con una composición de siliconas de acuerdo con la reivindicación 1.

Para la preparación de las composiciones de siliconas no se necesitan condiciones de reacción costosas y/o aparatos costosos de ningún tipo. Así, en particular los poli(diórganosiloxanos) terminados en cetoximo-silano se pueden producir de manera muy sencilla mediante una reacción química rápida a la temperatura ambiente. Esta preparación sencilla y rápida constituye por lo tanto grandes ventajas económicas y ecológicas.

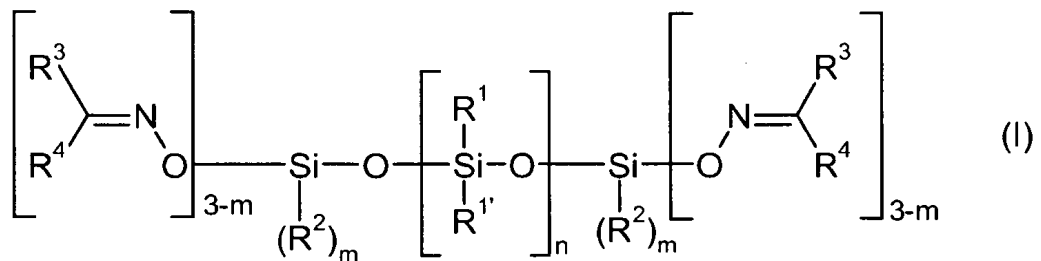
- 5 En particular se ha mostrado que, en una forma de realización del invento, el poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano se puede formar in situ y por consiguiente constituye un método muy eficiente de preparación.

Asombrosamente, a pesar de los grupos cetoximo-silanos en la composición de siliconas, el olor, al efectuar tanto la aplicación como también el endurecimiento, se empeora solo ligeramente en comparación con el de las conocidas composiciones de siliconas que se basan puramente en alcoxi-silanos, es decir están exentas de grupos cetoximo-silanos. Al mismo tiempo, estas composiciones de siliconas muestran una estabilidad en almacenamiento y una adhesión excelentes, que son comparables con las de las conocidas composiciones de siliconas que son reticuladas puramente con oximas, pero sin presentar sus desventajas por la gran cantidad de las cetoximas que se forman durante la reacción. Por consiguiente, se hacen posibles unas composiciones de siliconas, que presentan grandes ventajas técnicas desde puntos de vista ecológicos y sanitarios.

15 **Vías para la realización del invento**

El presente invento se refiere a unas composiciones de silicona. La composición de siliconas contiene

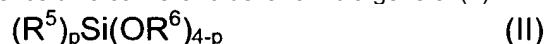
- (a) por lo menos un poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I)



realizándose que  
 20 los  $R^1$  y  $R^{1'}$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenoilo o arilo, eventualmente sustituido, de manera preferida metilo;  
 los  $R^2$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenoilo o arilo, eventualmente sustituido;  
 los  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo;  
 25  $n$  representa unos valores de 20 a 3.000, de manera preferida unos valores de 100 a 1.600,  
 y  $m$  es ya sea 0 o 1;

y

- (b) por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II)



realizándose que  
 30 los  $R^5$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenoilo o arilo, eventualmente sustituido, o un radical de la fórmula  $-(R^7-O)_q-R^8$ , de manera preferida vinilo o metilo  
 los  $R^6$ , independientemente unos de otros, representan H o un radical alquilo,  
 los  $R^7$  representan un alquenoilo, en particular un alquenoilo de  $C_2$  a  $C_4$ ;  
 35  $R^8$  representa un radical alquilo,  
 y  $p$  es ya sea 0 ó 1, y  $q$  representa un valor comprendido entre 1 y 5.

Los  $R^1$  y  $R^{1'}$  representan en particular metilo, etilo, propilo, vinilo, alilo, trifluorometilo o fenilo. Es preferido que los radicales  $R^1$  y  $R^{1'}$  sean idénticos. De manera preferida se trata en este contexto cada vez de grupos metilo.

Los  $R^2$  representan en particular, fenilo, vinilo o metilo. De manera preferida,  $R^2$  representa metilo o vinilo.

Los radicales alquilo que representan a  $R^3$  y  $R^4$ , son preferiblemente radicales alquilo de  $C_1$  a  $C_6$  sin ramificar o ramificados. De manera preferida, los  $R^3$  y  $R^4$  representan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o iso-butilo. Son especialmente preferidos aquellos casos en la que  $R^3$  representa metilo y  $R^4$  representa metilo, etilo o iso-butilo. De una manera sumamente preferida,  $R^3$  representa metilo y  $R^4$  representa etilo.

En la fórmula (I)  $m$  representa ya sea 0 ó 1. Por consiguiente, la fórmula (I) tiene de 4 a 6 grupos cetoximo. Si  $m$  es > 1, se influye negativamente sobre las propiedades mecánicas de las composiciones de siliconas endurecidas de

una manera tan fuerte que ellas son inapropiadas para el uso como material de estanqueidad y/o pegamento. Se considera como especialmente preferido que  $m$  represente el valor de 0.

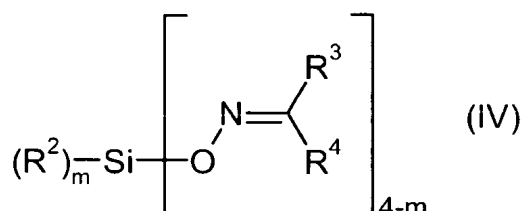
El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) del poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) está situado de manera preferida entre 2.000 y 200.000 g/mol, en particular entre 10.000 y 100.000 g/mol.

- 5 Los poli(diórganosiloxanos) terminados en cetoximo-silano de la fórmula general (I) son obtenibles en particular mediante la reacción

de por lo menos un poli(diórganosiloxano) terminado en hidroxilo de la fórmula general (III)



con por lo menos un cetoximo-silano de la fórmula general (IV)



10

Los poli(diórganosiloxanos) terminados en hidroxilo de la fórmula (III) son conocidos y obtenibles ampliamente. Estos compuestos de la fórmula (III) tienen a 25°C de manera preferida una viscosidad comprendida entre 100 y 500.000 mPas, en particular entre 1.000 y 350.000 mPas, de manera muy preferida entre 5.000 y 100.000 mPas. Su preparación se efectúa de una manera conocida, tal como se menciona por ejemplo en el documento EP-A-0 384 609.

15

Los cetoximo-silanos de la fórmula general (IV) se pueden preparar por ejemplo a partir de las correspondientes cetoximas  $\text{OH-N=C(R}^3\text{)(R}^4\text{)}$  y de los alcoxi-silanos  $(\text{R}^2)_m\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_{4-m}$  o de los cloro-silanos  $(\text{R}^2)_m\text{-Si-(Cl)}_{4-m}$ , tal como se divulga esto, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-41 41 552. Se prefieren metil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano, fenil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano, vinil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano o metil-tris(isobutil-cetoximo)-silano. Se prefieren en particular metil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano, vinil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano y metil-tris(isobutil-cetoximo)-silano. Tales cetoximo-silanos son obtenibles comercialmente de muchas fuentes, por ejemplo de las entidades ABCR GmbH & Co, Alemania o Hanse-Chemie, Alemania.

20

La reacción del poli(diórganosiloxano) terminado en hidroxilo de la fórmula (III) con el cetoximo-silano de la fórmula (IV) se efectúa típicamente a la temperatura ambiente, en particular en un exceso estequiométrico del cetoximo-silano. De manera preferida, se utiliza un exceso molar de 3 a 5 veces del cetoximo-silano de la fórmula (IV). La determinación del final de esta reacción de conversión química puede efectuarse a través de un ensayo denominado "Titanal". En este caso se saca una muestra y se reúne con tetrapropoxititanato. La formación de un gel muestra que todavía están presentes silanoles y que por consiguiente la reacción no está todavía terminada. Puede constituir una ventaja el hecho de que el poli(diórganosiloxano) terminado en hidroxilo de la fórmula (III) se presente en el seno de un agente plastificante o diluyente. En una forma de realización, uno de tales agentes plastificantes o diluyentes es un aceite de silicona. En particular un poli(diórganosiloxano) terminado en trimetil-sililo. La utilización de tales agentes plastificantes o diluyentes constituye una ventaja, sobre todo para poli(diórganosiloxanos) terminados en hidroxilo que tienen una viscosidad más alta, en particular con unos valores para  $n$  situados por encima de 1.000, sobre todo por encima de 2.000.

25

30

- 35 Es preferido que esta conversión química se efectúe dentro de un corto periodo de tiempo. La velocidad de esta reacción es dependiente de  $\text{R}^2$  y aumenta desde metilo, pasando por fenilo hasta llegar a vinilo.

Los poli(diórganosiloxanos) terminados en cetoximo-silano de la fórmula general (I) se pueden utilizar, directamente después de su preparación, para la producción de la composición de siliconas o se pueden almacenar hasta su utilización. En efecto, los poli(diórganosiloxanos) terminados en cetoximo-silano de la fórmula (I) son estables durante un largo periodo de tiempo mediando exclusión de la humedad y en el caso de un almacenamiento a la temperatura ambiente. Sin embargo, se comprobó que la estabilidad en almacenamiento es, no obstante, también dependiente de

40

$R^2$ . Ésta aumenta en el orden de sucesión de metilo > fenilo > vinilo. La elección de  $R^2$  = metilo es en particular muy ventajosa por motivos de disponibilidad y de costos, sin que la estabilidad en almacenamiento sea insuficiente para la mayor parte de los usos.

Las composiciones de siliconas contienen por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II)

5



10

Apropiados alcoxi-silanos son trialcoxi-silanos y tetraalcoxi-silanos. Los dialcoxi-silanos y monoalcoxi-silanos son inadecuados, puesto que ellos, al realizarse el endurecimiento de la correspondiente composición, no se reticularan o se reticularan demasiado poco y por consiguiente conducen a una mecánica insuficiente para la utilización como material de estanqueidad y/o pegamento.

Como  $R^5$  se adecuan en particular radicales alquilo de  $C_1$  a  $C_6$ , más en particular metilo y etilo, vinilo o fenilo.

15

Es ventajoso que el alcoxi-silano de la fórmula (II) presente una alta reactividad. Por este motivo, el metilo es preferido con respecto al etilo como  $R^6$ . Además, por este motivo se prefiere también el vinilo con respecto al metilo. En el caso de tetraalcoxi-silanos es preferido el tetraetoxi-silano con respecto al tetrametoxi-silano por motivos toxicológicos. La reactividad más pequeña no constituye tampoco ningún problema a causa de la funcionalidad más alta.

De manera especialmente preferida, en el caso del alcoxi-silano de la fórmula (II) se trata del vinil-trimetoxi-silano o del tetraetoxi-silano o de una mezcla de éstos.

20

Los alcoxi-silanos pueden también estar ya hidrolizados (todos los  $R^6$  son = H) o parcialmente hidrolizados (una parte de todos los  $R^6$  es = H). Los alcoxi-silanos ya (parcialmente) hidrolizados son muy reactivos y como consecuencia de ello puede constituir una gran ventaja en ciertas circunstancias el hecho de utilizar tales alcoxi-silanos. Resulta también claro para un experto en la especialidad que también pueden pasar a emplearse oligómeros de siloxanos, en particular dímeros o trímeros, que se pueden formar por condensaciones de tales alcoxi-silanos (parcialmente) hidrolizados que contienen silanol, mediando formación de un enlace de siloxano (Si-O-Si).

25

La composición de siliconas puede contener eventualmente todavía otros componentes.

30

Tales componentes adicionales son agentes plastificantes, catalizadores, materiales de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes aceleradores del endurecimiento, pigmentos, agentes mediadores de adhesión, agentes auxiliares de la elaboración, agentes reguladores de la reología, colorantes, agentes inhibidores, agentes estabilizadores frente al calor, agentes antiestáticos, agentes ignífugantes, agentes biocidas, ceras, agentes de igualación, agentes de tixotropía y otros materiales en bruto y aditivos que sean conocidos para un experto en la especialidad. De manera preferida, la composición de siliconas, junto a por lo menos un poli(diorganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) y por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II) contiene adicionalmente por lo menos un agente plastificante, por lo menos un catalizador y por lo menos un material de carga.

35

Como agentes plastificantes son apropiados especialmente unos poli(dialquil-siloxanos) terminados en dialquil-sililo, en particular poli(dimetil-siloxanos) terminados en trimetil-sililo. Se prefieren unos poli(dimetil-siloxanos) terminados en trimetil-sililo con una viscosidades comprendidas entre 0,01 y 10 Pas. Se prefieren especialmente unas viscosidades comprendidas entre 0,1 y 1 Pas. Sin embargo, se pueden emplear también unos poli(dimetil-siloxanos) terminados en trimetil-sililo, en los cuales algunos de los grupos metilo están reemplazados por otros grupos orgánicos, tales como por ejemplo fenilo, vinilo o trifluoropropilo. Aunque, de manera especialmente preferida, se emplean como agentes plastificantes unos poli(dimetil-siloxanos) terminados en trimetil-sililo lineales, se pueden utilizar también aquellos compuestos, que están ramificados, que se forman por el hecho de que en los productos de partida que sirven para la producción de los agentes plastificantes se utilizan pequeñas cantidades de silanos tri- o tetra-funcionales. Sin embargo, también es posible emplear como agentes plastificantes, en vez de los agentes plastificantes del tipo de polisiloxanos, hasta típicamente 25 % en peso, referido al peso total de la composición de siliconas, de otros compuestos orgánicos, tales como p.ej. determinados hidrocarburos o mezclas de ellos. Tales hidrocarburos pueden ser aromáticos o alifáticos. Al realizar la elección hay que prestar atención ventajosamente a que estos hidrocarburos tengan una pequeña volatilidad y una suficiente compatibilidad con los polisiloxanos terminados en cetoximo-silano.

45

50

Con el fin de conseguir una velocidad de reticulación suficientemente alta se emplean de manera preferida ciertos catalizadores, en particular en una proporción de 0,01 a 5 % en peso, referida al peso total de la composición de siliconas. Son usuales unos compuestos orgánicos de estaño, preferiblemente unos compuestos de dialquil-estaño, tales como p.ej. dilaurato o diacetato de dibutil-estaño, o respectivamente unos compuestos de titanio, tales como titanato de tetrabutilo o tetraisopropilo, o unos quelatos de titanio. Se pueden emplear también mezclas de catalizadores.

55

Para la consecución de determinadas propiedades mecánicas se pueden emplear materiales de carga activos o inactivos. Unos preferidos materiales de carga con una alta superficie específica son un ácido silícico pirógeno o un

- 5 carbonato de calcio precipitado o revestido, en particular revestido con ácido esteárico. Además de esto, se pueden utilizar como agentes extendedores unos materiales de carga con una pequeña superficie específica. En el caso de los materiales de carga activos, aparecen unas interacciones químicas o físicas con el polímero, mientras que en el caso de materiales de carga inactivos, éstas no aparecen o aparecen solo en grado secundario. En particular se emplean carbonatos de calcio, silicatos de aluminio, polvo fino de cuarzo, tierra de diatomeas, óxidos de hierro, etc. Se prefiere en este contexto un carbonato de calcio molido. En una forma de realización especialmente preferida, la composición de siliconas contiene un ácido silícico pirógeno como material de carga. En una forma de realización especialmente preferida, se emplean como material de carga mezclas de un ácido silícico pirógeno y de un carbonato de calcio.
- 10 Son especialmente apropiados como agentes mediadores de adhesión unos alcoxi-silanos, que preferiblemente están sustituidos con grupos funcionales. El grupo funcional es por ejemplo un grupo aminopropilo, glicidoxipropilo o mercaptopropilo. Se prefieren grupos con funciones amino. En el caso del grupo alcoxi del silano, se trata en la mayor parte de los casos de un grupo metoxi o etoxi. Se prefieren especialmente aminopropil-trimetoxi-silano, 3-amino-propil-trietoxi-silano, 3-(2-amino-etil)-aminopropil-trietoxi-silano y 3-mercapto-propil-trietoxi-silano. También es posible emplear una mezcla de agentes mediadores de adhesión. La proporción de tales agentes mediadores de adhesión está situada en particular entre 0,1 y 5 % en peso, más en particular entre 0,5 y 2 % en peso, referida al peso total de la composición de siliconas no endurecida.
- 15
- 20 Está claro para un experto en la especialidad que, en el caso de la utilización de silanos, siempre existe también la posibilidad de que, dependiendo de la humedad y de las condiciones, pueden estar presentes también otros siloxanos en la composición de siliconas. Así, por ejemplo, a partir de los componentes alcoxi-silanos o cetoximo-silanos (parcialmente) hidrolizados se pueden formar siloxanos por reacciones de condensación, lo cual puede conducir a siloxanos oligómeros, en particular a siloxanos dímeros o trímeros. Son posibles unos siloxanos oligómeros no solamente lineales, sino también ramificados y cíclicos. Sin embargo, usualmente constituye una gran ventaja que la cantidad de estos siloxanos oligómeros no sobrepase una cierta medida.
- 25 El contenido de un poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) está situado, para composiciones de siliconas sin materiales de carga, de manera preferida entre 99 y 50 % en peso, en particular entre 65 y 60 % en peso, y para composiciones de siliconas con materiales de carga, entre 97 y 10 % en peso, en particular entre 90 y 25 % en peso, en cada caso referido al peso total de la composición de siliconas no endurecida.
- 30 El contenido de alcoxi-silanos de la fórmula general (II) está situado de manera preferida entre 0,5 y 10 % en peso, en particular entre 1 y 5 % en peso, referido al peso del poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I).
- En el caso de que la composición de siliconas contenga un material de carga, la proporción de todos los materiales de carga está situada ventajosamente entre 5 y 70 % en peso, en particular entre 10 y 55 % en peso, referida al peso total de la composición de siliconas no endurecida.
- 35 La preparación de la composición de siliconas puede efectuarse de un modo continuo o discontinuo de acuerdo con los procedimientos conocidos por un experto en la especialidad y mediando utilización de equipos conocidos. Con el fin de obtener reticulaciones indeseadas, se debería prestar atención a que las materias primas empleadas así como los equipos empleados sean secadas/os lo más posible antes de la utilización, estén óptimamente exentas/os de agua y la producción se efectúe en vacío o en un gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno.
- 40 En una forma de realización del invento, el polisiloxano terminado en cetoximo-silano se prepara in situ. En este caso, también una mezcla de un cetoximo-silano de la fórmula (IV) y de un alcoxi-silano de la fórmula (II) se puede añadir al polisiloxano terminado en hidroxilo de la fórmula (III) a la temperatura ambiente. Como consecuencia de las condiciones de reacción y de las reactividades, se forma en particular el polisiloxano terminado en cetoximo-silano de la fórmula (I). La preparación in situ es muy ventajosa, puesto que ella se puede llevar a cabo con mucha rapidez, de una manera sencilla y barata y no necesita de equipos o condiciones de reacciones especiales de ningún tipo ni de catalizadores adicionales.
- 45
- 50 Después de la producción de la composición de siliconas, ella puede ser envasada en toneles, barriles con tapas de bridas, bolsas o cartuchos. Los recipientes son ventajosamente secos y se fabrican en particular a base de unos materiales, que presentan una alta resistencia a la difusión frente al agua y al vapor de agua. En estado cerrado estancamente, tales composiciones de siliconas son estables en almacenamiento, es decir que ellas se pueden conservar durante un período de tiempo desde típicamente varios meses hasta un año y más largo tiempo, sin que ellas se modifiquen en sus propiedades para la utilización o en sus propiedades después del endurecimiento en una medida relevante para su uso. Usualmente, la modificación del período de tiempo de formación de pieles se usa como una medida de la estabilidad del almacenamiento.
- 55 La composición de siliconas es endurecible por humedad. Los grupos cetoximo-silano del poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) y los grupos alcoxi-silano del alcoxi-silano de la fórmula general (II) reaccionan con agua, hidrolizándose ellos para formar grupos silanol (Si-OH). Los grupos silanol formados se

condensan a su vez para formar grupos siloxano (Si-O-Si), con lo cual a causa de la funcionalidad de las sustancias ingredientes empleadas, la composición efectúa una reticulación. El alcoxi-silano de la fórmula (II) actúa en este caso como agente reticulante.

5 El agua necesaria para esto es en particular humedad, sobre todo en forma de humedad del aire.

Una tal composición de siliconas es denominada también como cauchos de siliconas RTV1 (caucho de silicona de un solo componente, vulcanizable en frío (en inglés: room temperature vulcanizing, acrónimo RTV)).

10 Se ha manifestado como especialmente preferido el sistema de un solo componente (RTV-1), en el que el material de estanqueidad de silicona y/o el pegamento de silicona se polimerizan a la temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad, en particular de la humedad del aire, efectuándose la reticulación por condensación de grupos SiOH mediando formación de enlaces Si-O-Si.

15 Se ha mostrado en este caso que las composiciones de siliconas presentan una gran ventaja en los aspectos técnicos sanitarios y ecológicos, por tener ellas muy poca cantidad de cetoxima libre (< 1 %). Esto conduce a que sea posible formular unas composiciones de siliconas ventajosas para la caracterización, que a pesar de todo no tienen las ventajas de los sistemas con cetoximo-silano.

20 Unos métodos apropiados para la aplicación de la composición de siliconas son por ejemplo la aplicación a partir de cartuchos usuales en el comercio, que preferiblemente se hacen trabajar manualmente para usos más pequeños. Una aplicación mediante aire a presión a partir de un cartucho usual en el comercio o a partir de un tonel o de un barril con tapa de bridas mediante una bomba transportadora o una extrusora, eventualmente mediante un autómata robot para aplicación, es asimismo posible. Tales modos de aplicación se prefieren en particular en usos de la producción a escala industrial o en el caso de aplicaciones grandes.

La composición de siliconas encuentra utilización en particular como material de estanqueidad y/o como pegamento.

Un aspecto adicional del invento se refiere a un procedimiento para la estanqueización.

Éste abarca las siguientes etapas:

- 25 - aplicación de una composición de siliconas, como la que se ha descrito precedentemente, entre un substrato **S1** y un substrato **S2**,  
 - endurecimiento de la composición de siliconas por contacto con la humedad.

Los substratos **S1** y **S2** son en este caso diferentes entre sí.

30 Las composiciones de siliconas se distinguen por un espectro muy amplio de substratos **S1** o respectivamente **S2**, para los que ellas son apropiadas como material de estanqueidad. En particular, por lo menos uno de los substratos **S1** o **S2** es un vidrio, un material vitrocerámico, un hormigón, un mortero, un tabique, un ladrillo, un material cerámico, un yeso, una piedra natural tal como granito o mármol; un metal o una aleación tal como aluminio, acero, un metal de transición no férreo, un metal zincado; una madera, un material sintético, tal como un PVC (= poli(cloruro de vinilo)), un policarbonato, un PMMA (= poli(metacrilato de metilo)), un poliéster, una resina epoxídica, un revestimiento en polvo, un esmalte, una pintura o un barniz, en particular un barniz para automóviles.

35 La composición de siliconas encuentra uso en particular en la fabricación industrial, más en particular de vehículos y objetos de consumo para el uso diario así como en la industria de la construcción, en particular en la construcción subterránea y sobre tierra (edificación).

40 Los artículos, que comprenden composiciones de siliconas endurecidas, tales como las que han sido descritas precedentemente, son sobre todo una obra de construcción, un producto industrial o un medio de transporte, en particular un edificio, o una parte del mismo.

45 Una enumeración ejemplificativa de tales artículos son viviendas, fachadas de vidrio, ventanas, baños, cuartos de baño, cocinas, tejados, puentes, túneles, carreteras, automóviles, vehículos de carga (camiones), vehículos de ferrocarril, autobuses, barcos, espejos, lunas, cubas, artículos de porcelana, aparatos domésticos, máquinas lavavajillas y máquinas de lavar.

### Ejemplos

#### Preparación de poli(diórganosiloxanos) terminados en cetoximo-silano

50 100 partes en masa del Polymer FD-20 (de Wacker Chemie, Alemania), (= poli(dimetil-siloxano) terminado en  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, con una viscosidad de 20 Pas (a 25°C)) ("DHPS") se agitaron y mezclaron en un mezclador planetario bajo nitrógeno a 25°C durante 15 minutos con 5,8 partes en masa de vinil-tris(metil-etil-cetoximo)-silano). El ensayo "Titanal" mostró que ya no estaba presente ningún poli(dimetil-siloxano) terminado en hidroxilo y que la reacción había transcurrido totalmente. Asimismo en el espectro de IR (infrarrojos) ya no se pueden detectar señales de silanol algunas (a  $3.400\text{ cm}^{-1}$ ).

El poli(diorganosiloxano) terminado en cetoximo-silano **KPS01** que se ha formado, es un líquido transparente. Su espectro de FTIR (de infrarrojos con transformada de Fourier) se muestra en la Figura 1.

Asignación de bandas: 2.962 cm<sup>-1</sup> valencia de CH, as, CH<sub>3</sub>  
 2.905 cm<sup>-1</sup> valencia de CH, sy, CH<sub>3</sub>  
 1.411 cm<sup>-1</sup> deformación de CH, as, CH<sub>3</sub>  
 1.258 cm<sup>-1</sup> deformación de CH, sy, CH<sub>3</sub>  
 1.009 cm<sup>-1</sup> valencia de Si-O, as, Si-O-Si  
 786 cm<sup>-1</sup> valencia de Si-C, as, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

5

10

La preparación del poli(diorganosiloxano) terminado en cetoximo-silano **KPS02** se efectuó de igual manera, con la diferencia de que en lugar del vinil-tris(metil-etil-cetoximo-silano) se utilizaron 5,8 partes en masa del metil-tris(metil-etil-cetoximo)silano.

#### Preparación de un poli(diorganosiloxano) terminado en alcoxi-silano (**APS01**)

100 partes en masa del Polymer FD-20 (de Wacker Chemie, Alemania), (poli(dimetil-siloxano) terminado en α,ω-dihidroxi, con una viscosidad de 20 Pas (a 25°C)) ("DHPS") se calentaron a 70°C en un mezclador planetario bajo nitrógeno. A continuación se añade lentamente una mezcla de 5,8 partes en masa de vinil-trimetoxi-silano y de 0,03 partes en masa del hidrato de acetilacetato de zinc y se agita durante 1 hora a 60°C. El ensayo "Titanal" mostró que ya no estaban presentes poli(dimetil-siloxanos) terminados en hidroxilo de ningún tipo y que la reacción había transcurrido totalmente.

15

#### Producción de composiciones de siliconas

A las 105,8 partes en masa, arriba preparadas, del poli(diorganosiloxano) terminado en cetoximo-silano **KPS01** o respectivamente **KPS02** se les añadieron y mezclaron el alcoxi-silano indicado en la Tabla 1, así como a continuación 10 partes en masa de un ácido silícico pirógeno con una superficie específica según BET de 150 m<sup>2</sup>/g y se homogeneizó totalmente. Después de que se hubo mezclado durante 15 minutos en vacío, se añadieron a esto 0,05 partes en masa de diacetato de dibutil-estaño ("DBTDA"), y se mezcló en vacío durante otros 5 minutos. Las composiciones de siliconas **B1** hasta **B4** así obtenidas se envasaron en cartuchos de aluminio estancos frente a la humedad.

20

25

El Ejemplo comparativo **Ref. 1** se produjo de manera análoga a la de las composiciones **B1** hasta **B4**, con la diferencia de que al poli(dimetil-siloxano) terminado en α,ω-dihidroxi se le añadió directamente una mezcla de cetoximo-silanos sin la adición de alcoxi-silanos.

30

El Ejemplo comparativo **Ref. 2** se produjo de manera análoga a la del Ejemplo comparativo **Ref. 1**, con la diferencia de que en lugar de cetoximo-silanos se utilizaron alcoxi-silanos. Sin embargo, la composición se gelificó en el transcurso de un breve periodo de tiempo después de la adición del catalizador.

El Ejemplo comparativo **Ref. 3** se produjo de manera análoga a la del Ejemplo **B1**, con la diferencia de que en lugar del polisiloxano terminado en cetoximo-silano **KPS01** se utilizó el polisiloxano terminado en alcoxi-silano **APS01**.

35

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>Ref. 1</b>	<b>Ref. 2</b>	<b>Ref. 2</b>
<b>KPS01</b>	105,08	105,08	105,08				
<b>KPS02</b>				105,08			
<b>APS01</b>							105,08
DHPS					100	100	
Metil-tris(metil-etil-cetoximo)silano					5,8		
Vinil-tris(metil-etil-cetoximo)silano					5,8		
Vinil-dimetoxi-silano	5,8			5,8		5,8	5,8
Tetraetoxi-silano		5,8					
Metil-trimetoxi-silano			5,8			5,8	
Ácido silícico pirógeno	10	10	10	10	10	10	10
DBTDA	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Tabla 1. Composiciones de siliconas (los valores son partes en masa)

#### Descripción de los métodos de ensayo:

##### Adhesión: ensayo de oruga

Para el ensayo de la adhesión, la respectiva composición se aplicó en forma de una oruga (con una longitud de 150 mm, una anchura de 15 mm, y una altura de 6 mm) a partir de un cartucho sobre el respectivo sustrato (plancha), que en cada caso previamente se había limpiado por enjugado con un paño impregnado con Sika®Cleaner-205 y se ventiló durante 5 minutos. El sustrato revestido con la oruga se almacenó luego durante 7 días en un clima normalizado (a 23±1 °C, humedad relativa del aire 50±5 %), después de lo cual se ensayó la adhesión. Para el ensayo de la adhesión, en la oruga endurecida se corta una entalla en cada caso en un extremo, escasamente por

40



## ES 2 369 586 T3

encima de la superficie del sustrato (superficie adhesiva). El extremo entallado de la oruga fue retenido con la mano y luego retirado cuidadosa y lentamente desde el sustrato, arrancando en dirección del otro extremo de la oruga. Cuando en tal caso la adhesión era tan fuerte que el extremo de la oruga amenazaba de romperse al ejercer tracción, se dispuso mediante un aparato cortador un corte perpendicularmente a la dirección de tracción de la oruga hasta llegar a la superficie desnuda del sustrato y la oruga se desprendió de esta manera en un trozo. Tales cortes, cuando fueron necesarios, se repitieron en una distancia de 2 a 3 mm al continuar ejerciendo tracción. De este modo toda la oruga fue arrancada desde el sustrato. La valoración de las propiedades de adhesión se efectuó con ayuda del material de estanqueidad endurecido que quedó atrás sobre la superficie del sustrato después de haber arrancado la oruga (rotura de la cohesión), y ciertamente por estimación de la porción cohesiva de la superficie adherida en tanto por ciento.

### Substratos utilizados:

Vidrio de flotación	Planilux, de Saint-Gobain Glass, Francia
Eloxal	Bronce oscuro, de SCHUCO, Alemania
Acero inoxidable	Material nº 1.457, amolado con el grano 180, de Thyssen-Krupp Alemania
PVC	RauPren 1406, estabilizado con Ca/Zn, Rehau, Alemania
Aluminio revestido en polvo ("Ak <sub>PB</sub> ")	Interpon D2525, bone white, de AKZO. Italia.

### Olor

La valoración del olor se efectuó por olfateo durante la aplicación ("G<sub>apl</sub>") o respectivamente durante el endurecimiento (después de 1 día) ("G<sub>cur</sub>"). La valoración del olor se efectuó por medio de dos personas independientes de acuerdo con una escala de 0 (= inodoro) hasta 10 (extremadamente perturbador).

### Periodo de tiempo de formación de pieles (en inglés Skin Over Time con el acrónimo "SOT")

El período de tiempo de formación de pieles se midió de la siguiente manera. A partir de un cartucho, tras de 1 día después de la producción de la composición, se aplicó una oruga de la composición de siliconas sobre una lámina de polietileno y mediante una espátula se extendió para formar una capa de 3 mm de grosor. La superficie de esta oruga se tocó cuidadosamente con un dedo a intervalos regulares. Como periodo de tiempo de formación de pieles se designó el intervalo de tiempo que había transcurrido desde la aplicación de la composición de siliconas, hasta el momento en el que ya no quedó pegada al dedo nada de la composición de siliconas.

El período de tiempo de formación de pieles después de un almacenamiento artificial ("SOT<sub>70°C</sub>") se efectuó de una manera idéntica, excepto que la composición de siliconas había sido almacenada en el cartucho durante 7 días a 70°C y había sido enfriada durante 1 día a 23°C antes de la aplicación.

### Propiedades mecánicas

La resistencia a la tracción ("ZF"), el alargamiento a la rotura ("RD") (= alargamiento con la fuerza máxima) y la tensión con un alargamiento de 50 % ("SP<sub>50%</sub>") se midieron de acuerdo con la norma DIN 53 504 en cuerpos de probeta S2, que se habían almacenado durante 7 días a 23°C, con una humedad relativa del aire de 50 % y con una velocidad de medición de 200 mm/min en una máquina de ensayos de tracción Zwick/Roell Z005. Los valores indicados son los valores medios de 5 cuerpos de probeta. Análogamente, se procedió con unas composiciones de siliconas, que previamente se habían almacenado en el cartucho a 70°C durante 7 días. Las propiedades mecánicas determinadas de esta manera tienen en la Tabla 2 el índice "70°C" en su denominación.

### Estabilidad en almacenamiento

La valoración de la estabilidad en almacenamiento se efectuó mediante la comparación del período de tiempo de formación de pieles (SOT) con el período de tiempo de formación de pieles después de un almacenamiento en caliente (SOT<sub>70°C</sub>). Una relación de  $SOT_{70°C}/SOT \leq 2$  y de  $SOT_{70°C}/SOT > 0,5$  corresponde a una estabilidad en almacenamiento a la temperatura ambiente de por lo menos 6 meses. Tales composiciones de siliconas son valoradas como "buenas". Una relación de  $SOT_{70°C}/SOT$  comprendida entre 2 y 2,5 es aceptable y es valorada como "acep.". Si la  $SOT_{70°C}$  se diferencia en no más de  $\pm 20$  % de SOT, entonces es de esperar una estabilidad en almacenamiento de más que 6 meses a la temperatura ambiente y tales composiciones de siliconas se valoran como "muy buenas".

### Resultados

Los resultados de la Tabla 2 muestran que las composiciones de siliconas conformes al invento presentan buenas propiedades en lo que se refiere a la adhesión y a los valores mecánicos y se distinguen por un ventajoso olor.

ES 2 369 586 T3

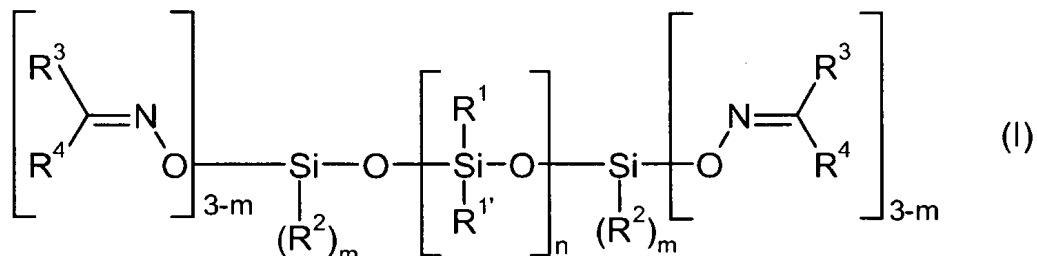
Adhesión	B1	B2	B3	B4	Ref. 1	Ref. 3
Vidrio	100	100	100	100	100	0
Eloxal	100	100	100	100	100	0
Acero inoxidable	100	100	100	100	100	0
PVC	100	100	100	100	100	0
Al <sub>PB</sub>	100	100	100	100	100	0
SOT [min]	30	30	30	35	35	ningún endurecimiento
SOT <sub>70°C</sub> [min]	60	60	55	40	40	ningún endurecimiento
Estabilidad en almacenamiento	buena	buena	muy buena	muy buena	muy buena	no determinable
ZF [Mpa]	1,50	1,80	1,70	1,54	1,54	no determinable
ZF <sub>70°C</sub> [Mpa]	1,00	1,84	1,72	1,87	1,41	no determinable
RD [%]	315	426	363	552	666	no determinable
RD <sub>70°C</sub> [%]	526	604	336	371	260	no determinable
SP <sub>50%</sub> [Mpa]	0,45	0,40	0,43	0,30	0,19	no determinable
SP <sub>70°C 50%</sub> [Mpa]	0,18	0,11	0,47	0,50	0,52	no determinable
G <sub>apl</sub>	3	3	3	3	8	2
G <sub>cur</sub>	3	3	3	3	8	no determinable

Tabla 2. Resultados de ensayos de las composiciones de siliconas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de siliconas que contiene

(a) por lo menos un poli(diórganosiloxano) terminado en cetoxima de la fórmula general (I)



5 realizándose que  
 los  $R^1$  y  $R^{1'}$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenilo o arilo, eventualmente sustituido, de manera preferida metilo;  
 los  $R^2$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenilo o arilo, eventualmente sustituido;  
 los  $R^3$  y  $R^4$  independientemente unos de otros, representan un radical alquilo;  
 n representa unos valores de 20 a 3.000, de manera preferida unos valores de 100 a 1.600,  
 y m es ya sea 0 ó 1;

(b) por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II)

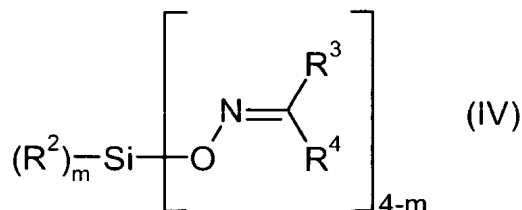


15 realizándose que  
 los  $R^5$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo o alquenilo o arilo, eventualmente sustituido, o un radical de la fórmula  $-(R^7-O)_q-R^8$ ,  
 en que los  $R^7$  representan un alqueno, en particular un alqueno de  $C_2$  a  $C_4$ ; y  
 $R^8$  representa un radical alquilo y q representa un valor situado entre 1 y 5,  
 de manera preferida metilo o vinilo  
 los  $R^6$ , independientemente unos de otros, representan H o un radical alquilo,  
 y p es ya sea 0 ó 1

25 2. Composición de siliconas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por el poli(diórganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) es obtenible mediante la reacción de por lo menos un poli(diórganosiloxano) terminado en hidroxilo de la fórmula general (III)



con por lo menos un cetoximo-silano de la fórmula general (IV)

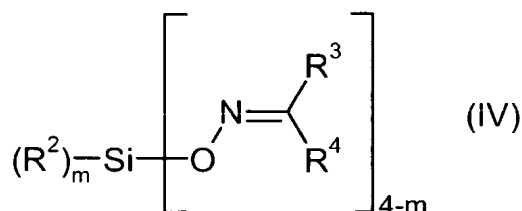


30 3. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que  $R^1$  es =  $R^{1'}$ , en particular  $R^1$  es =  $R^{1'}$  = metilo.

4. Composición de siliconas de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que  $R^2$  representa metilo o vinilo o fenilo.
5. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que  $m$  es = 0.
6. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que  $R^3$  representa metilo y  $R^4$  representa metilo o etilo o iso-butilo, de manera preferida  $R^3$  es = metilo y  $R^4$  es = etilo.
7. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el alcoxi-silano de la fórmula (II) es vinil-trimetoxi-silano o tetraetoxi-silano o una mezcla de ellos.
8. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene un agente mediador de adhesión, en particular un alcoxi-silano sustituido con grupos funcionales amino.
9. Composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, estando caracterizada la composición de siliconas por que, junto a por lo menos un poli(diorganosiloxano) terminado en cetoximo-silano de la fórmula general (I) y junto a por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II), contiene además adicionalmente por lo menos un agente plastificante, por lo menos un catalizador y por lo menos un material de carga.
10. Procedimiento para la producción de una composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que comprende las etapas de
- (a) hacer reaccionar por lo menos un poli(diorganosiloxano) terminado en hidroxilo de la fórmula general (III)



- 20 con por lo menos un cetoximo-silano de la fórmula general (IV)



- (b) añadir por lo menos un alcoxi-silano de la fórmula general (II)



11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que se emplea un agente plastificante en la etapa (a) de la reacción.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que simultáneamente con o después de la etapa (b) se añaden otros aditivos tales como por ejemplo catalizadores, materiales de carga, agentes reguladores de la reología o agentes mediadores de adhesión.
13. Procedimiento para la estanqueización, que comprende las etapas de
- aplicación de una composición de siliconas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9 entre un substrato **S1** y un substrato **S2**,
  - endurecimiento de la composición de siliconas por contacto con la humedad,
- siendo los substratos **S1** y **S2** iguales o diferentes entre sí.

## ES 2 369 586 T3

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que por lo menos uno de los substratos **S1** o **S2** es un vidrio, un material vitrocerámico, un hormigón, un mortero, un tabique, un ladrillo, un material cerámico, un yeso, una piedra natural tal como granito o mármol, un metal o una aleación tal como aluminio, acero, un metal de transición no férreo, una metal zincado, una madera, un material sintético tal como un PVC, un policarbonato, un PMMA, un poliéster, una resina epoxídica, un revestimiento en polvo, un esmalte, una pintura o un barniz, en particular un barniz para automóviles.

15. Artículo que comprende por lo menos una composición de siliconas endurecida mediante humedad de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9.

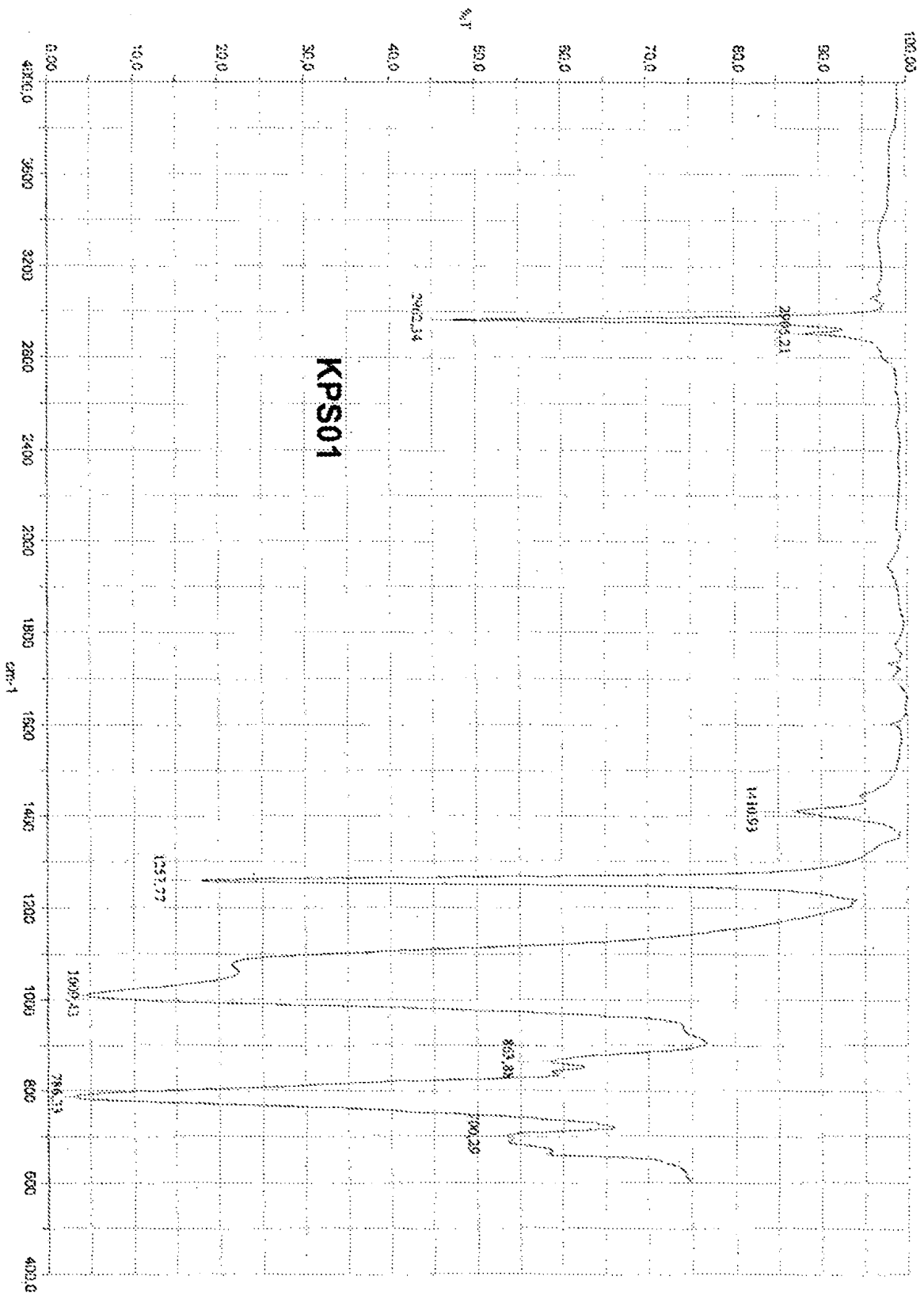


Figura 1