

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 174**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/18** (2006.01)

**C08K 5/5425** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2007 E 07017077 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2030976**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2013**

73 Titular/es:

**NITROCHEMIE ASCHAU GMBH (100.0%)  
LIEBIGSTRASSE 17  
84544 ASCHAU AM INN, DE**

72 Inventor/es:

**EDERER, THEODOR, DR.;  
KNOTT, THOMAS, DR.;  
PICHL, ULRICH;  
SCHMIDT, GERHARD, DR. y  
WALDMANN, LUDWIG, DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 425 174 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Endurecedor para masas de caucho de silicona

5 Las masas de caucho de silicona que endurecen en frío, también denominadas masas de caucho de silicona RTV (de reticulación a temperatura ambiente), se conocen ya desde hace tiempo como materiales apropiados con propiedades elásticas. Se usan generalmente como masas de obturación o adhesivos para vidrio, porcelana, cerámica, piedra, plásticos, metales, madera etc., por ejemplo como masas para juntas o de obturación en el sector de la construcción y en el sector sanitario, o como materiales de revestimiento, por ejemplo en la industria electrónica, (Römpf Chemie Lexikon, CD ROM, Version 2.0, ed. J.Falbe, Thieme-Verlag, Stuttgart 1999 así como Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, ed. E. Bartholome, Verlag Chemie, Weinheim 1982, volumen 21, página 511 y siguientes). En particular se usan masas de caucho de silicona RTV de un solo componente (RTV-1); a este respecto se trata por ejemplo de mezclas plásticamente moldeables de  $\alpha,\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos y endurecedores adecuados o agentes de reticulación que pueden almacenarse con exclusión de la humedad, sin embargo polimerizan bajo la influencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente.

15 Preferentemente, dependiendo de la velocidad de polimerización deseada y de las propiedades químicas y físicas deseadas del producto de polimerización, tales como por ejemplo el grado de reticulación deseado, la resistencia a disolventes etc., se usan distintos endurecedores polifuncionales, por ejemplo tri y/o tetrafuncionales, junto con distintos poliorganosiloxanos difuncionales o que portan varios grupos funcionales. A este respecto se usan de manera especialmente frecuente  $\alpha,\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos como poliorganosiloxanos difuncionales. La polimerización se realiza por regla general mediante la condensación de grupos SiOH, que se forman de manera intermediaria mediante la hidrólisis de grupos SiX adecuados que pueden hidrolizarse de los endurecedores. Por medio de los grupos salientes (HX) liberados durante la hidrólisis se diferencian en caso de masas de caucho de silicona RTV-1 entre sistemas ácidos (HX = ácidos, tales como por ejemplo ácido acético), básicos (por ejemplo HX = aminas) y neutros (por ejemplo HX = alcohol u oxima). Dado que las masas de caucho RTV-1 tanto ácidas como básicas liberan en la reticulación compuestos agresivos que pueden corroer o descomponer por ejemplo metales, piedra o mortero, se usan sistemas de reticulación neutra con frecuencia para masas de caucho de silicona RTV-1 modernas. Así se usan por ejemplo endurecedores de alcoxisilano de reticulación neutra que se basan en los grupos salientes metanol y etanol. Sin embargo, los sistemas de alcoxilo que pueden obtenerse en el mercado presentan problemas en la estabilidad de almacenamiento así como con respecto a la adhesión de las masas de caucho polimerizadas. Por tanto se usan de manera reforzada endurecedores de oximosilano que hidrolizan emitiendo una alcanonaoxima. En este momento se usan de manera múltiple especialmente endurecedores que hidrolizan emitiendo butan-2-onaoxima (o metil-etil-cetoxima, MEKO).

35 Sin embargo, según conocimientos más recientes, la butan-2-onaoxima puede producir cáncer, de modo que desde el punto de vista sanitario debe renunciarse básicamente a otro uso de compuestos que emitan butan-2-onaoxima. Por este motivo la butan-2-onaoxima debe marcarse desde 2004 con el símbolo R R40 ("sospechoso de efecto cancerígeno"). En consecuencia las masas de caucho de silicona que contienen butan-2-onaoxima libre en una concentración que sobrepase un valor límite determinado también están sometidas a este deber de marcación; este deber de marcación comprende especialmente masas de caucho de silicona, como por ejemplo aquéllas en cartuchos de sustancias obturadoras, en tanto el contenido de butan-2-onaoxima libre no sea inferior al 1 % (véase "regla de mezcla" de la directiva de preparación, véase directiva 2006/8/EG de la Comisión del 23.01.2006, Diario Oficial de la Unión Europea del 24.01.2006).

Prácticamente todos los endurecedores habituales mencionados anteriormente tienen el inconveniente adicional, también sanitario, de que los compuestos liberados en la reticulación huelen mal, en parte muy mal, lo que en particular en el procesamiento en espacios cerrados significa una gran molestia.

45 El documento US-A-4.552.942 y M.M. Sprung: "Some alpha-Carbalkoxysilanes", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, volumen 23, 15 de abril de 1958, páginas 1530-1534 describen otros endurecedores de silano.

50 Para la confección de la masa de caucho de silicona es importante que el endurecedor sea líquido a temperatura ambiente y de la mejor manera también a temperaturas aún claramente inferiores, para que el endurecedor pueda manipularse de manera sencilla y fiable y pueda mezclarse de manera homogénea con la propia masa de caucho de silicona o sus substancias de partida. Si el endurecedor permanece líquido también tras un transporte en invierno a temperaturas negativas, se ahorra en la confección una fusión costosa en tiempo y energía.

55 Adicionalmente, el endurecedor debería conducir a una polimerización lo más completa posible de la masa de caucho para impedir el "exudado" posterior de substancias de partida que no hayan reaccionado completamente. Finalmente, el producto de polimerización debería ser transparente o claro una vez finalizado el endurecimiento de la masa de caucho de silicona.

Por tanto es un objetivo de la invención proporcionar un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona, con el que se eliminen o en cualquier caso se reduzcan los inconvenientes propios del estado de la técnica.

El objetivo de la invención se consigue mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Ciertas formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Por consiguiente es objeto de la invención un endurecedor mejorado para masas de caucho de silicona, el uso del endurecedor de acuerdo con la invención para el endurecimiento de masas de caucho de silicona, una composición que comprende el endurecedor, el uso de la misma, así como un procedimiento para la fabricación del endurecedor.

En particular, el objeto de la invención es un endurecedor para masas de caucho de silicona, que comprende al menos un compuesto con la fórmula general  $\text{Si}(\text{R}^1)_3\text{R}^2$  (I), en la que los restos  $\text{R}^1$  son restos éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico con la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , en la que el resto R es un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono y en la que el resto  $\text{R}^2$  se selecciona del grupo que está constituido por un resto alquenoilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con al menos dos átomos de carbono, y un compuesto distinto de esto con la fórmula general  $\text{Si}(\text{R}^3)_n\text{R}^4_m$  (II), con  $n = 1, 2, 3$  ó 4 y  $m = (4-n)$ , en la que el o los restos  $\text{R}^3$  son restos éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico con la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , en la que el resto R es un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono y en la que el o los restos  $\text{R}^4$  se seleccionan independientemente entre sí del grupo que está constituido por un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con al menos un átomo de carbono, un resto alquenoilo y alquinoilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con respectivamente al menos dos átomos de carbono, un resto cicloalquilo opcionalmente sustituido con al menos tres átomos de carbono y un resto arilo opcionalmente sustituido con al menos cinco átomos de carbono.

En la fórmula general (I), el término "resto éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico" usado para la descripción del resto  $\text{R}^1$  significa un sustituyente del compuesto de silano (I) que se obtiene mediante condensación de un correspondiente compuesto de silanol con una molécula de éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico (también denominado éster alquílico del ácido láctico o lactato de alquilo), formándose un enlace Si-O entre el átomo de silicio central del compuesto de silano y el átomo de oxígeno de la función hidroxilo libre del ácido 2-hidroxipropiónico esterificado con un alcohol. El resto éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico  $\text{R}^1$  se representa por la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , siendo el resto R un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente, el resto alquilo R es un resto metilo, etilo, propilo o isopropilo y de manera especialmente preferente es un resto etilo. Correspondientemente, el resto  $\text{R}^1$  es preferentemente un resto éster metílico del ácido 2-hidroxipropiónico, un resto éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico, un resto éster propílico del ácido 2-hidroxipropiónico o un resto éster propílico del ácido 2-hidroxipropiónico. De manera especialmente preferente, el resto  $\text{R}^1$  es un resto éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (resto lactato de etilo).

En el sentido de esta invención, el término "resto éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico" comprende todos los estereoisómeros (enantiómeros) del correspondiente éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico, en particular el éster alquílico del ácido (R)-2-hidroxipropiónico puro y el éster alquílico del ácido (S)-2-hidroxipropiónico puro, así como mezclas de los mismos, incluyendo una mezcla racémica. Por ejemplo, en el sentido de esta invención, el éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico comprende el éster etílico del ácido (R)-2-hidroxipropiónico puro (éster etílico del ácido D-(+)-láctico) y el éster etílico del ácido (S)-2-hidroxipropiónico puro (éster etílico del ácido L-(-)-láctico), así como mezclas de los mismos, incluyendo una mezcla racémica.

Generalmente, los ésteres alquílicos del ácido 2-hidroxipropiónico (ácido láctico) se caracterizan por propiedades preferentes, tales como por ejemplo olor, estabilidad, compatibilidad etc. Así por ejemplo el éster etílico ("lactato de etilo") tiene un olor afrutado suave. El éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (éster etílico del ácido láctico o lactato de etilo) está aprobado además también como aditivo alimenticio. El ácido 2-hidroxicarboxílico es un producto natural o metabólico y como tal no es peligroso para el organismo humano o un organismo animal o vegetal. Lo mismo se aplica también para su éster etílico.

El endurecedor de acuerdo con la invención es un endurecedor de reticulación neutra para masas de caucho de silicona, que presenta a diferencia de los endurecedores habituales muchas ventajas y puede usarse como sustituto para los endurecedores habituales. Una ventaja del compuesto con la fórmula general (I) es que durante la hidrólisis se emite sólo éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (lactato de etilo) que es inocuo para el medioambiente así como el organismo humano o animal y plantas. El éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (lactato de etilo) está aprobado incluso como aditivo alimenticio (véase Römpp Lexikon Chemie - Version 2.0, Stuttgart/Nueva York: Georg Thieme Verlag 1999; con respecto a la cita: Milchsäureethylester (Ethyllactat) o Lista de los aditivos alimenticios aprobados (lista de referencias) del 10 de junio de 1992).

Por tanto, las propiedades toxicológicas del grupo saliente del endurecedor de acuerdo con la invención son esencialmente mejores que las de endurecedores de oxima. Además, el olor tanto del propio endurecedor de acuerdo con la invención como también de las masas de caucho de silicona que lo comprenden se considera agradable por la mayoría de la gente, lo que no pueden decirse de los endurecedores de oxima más bien malolientes. El olor agradable del endurecedor de acuerdo con la invención se transmite también a sustancias sellantes fabricadas con el mismo. Además se encontró sorprendentemente que compuestos de fórmula general (I) que comprenden restos éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico confieren a un endurecedor de acuerdo con la invención propiedades especialmente ventajosas, en particular con respecto al punto de fusión del endurecedor, a la estabilidad de almacenamiento y velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende a

éste, así como a las propiedades del producto de polimerización que se produce a partir de esto, tal como por ejemplo propiedades de adhesión o transparencia o acromatismo. Esto es especialmente sorprendente con respecto a las malas propiedades de los endurecedores de alcoxilo de reticulación neutra, dado que en los dos casos los grupos hidroxilo son componentes de los enlaces escindidos mediante la hidrólisis. En particular con respecto a la estabilidad de almacenamiento y a las propiedades de adhesión de las masas de caucho de silicona que contienen el correspondiente endurecedor, el endurecedor de acuerdo con la invención es superior a los endurecedores de alcoxilo habituales.

En la fórmula general (I), el término "resto alqueniilo" designa un resto de molécula  $R^2$  a base de un compuesto de hidrocarburo alifático parcialmente insaturado que comprende al menos un enlace doble C-C. Preferentemente, el resto alqueniilo comprende uno, dos o tres enlaces dobles C-C, de manera especialmente preferente un enlace doble C-C. Un "resto alqueniilo con al menos dos átomos de carbono" comprende preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, y de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono. El término "resto alqueniilo" comprende cadenas de hidrocarburos tanto lineales como ramificadas. Siempre que mediante ramificaciones y/o sustituciones de la cadena de hidrocarburo sean posibles estereoisómeros, en particular mediante colocación de los sustituyentes en los átomos de carbono del enlace doble C-C, el término "resto alqueniilo" comprende no sólo una mezcla racémica, sino también los enantiómeros y/o diastereómeros puros, así como mezclas de los mismos. El "resto alqueniilo" está unido preferentemente a través de un enlace Si-C con el compuesto con la fórmula general (I). En particular, el término "resto alqueniilo con al menos dos átomos de carbono" comprende un resto alílico o un resto vinílico.

De acuerdo con la invención, el endurecedor comprende al menos un compuesto con la fórmula general (I). Preferentemente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende de 1 a 5 compuestos de fórmula general (I), más preferentemente de 1 a 3 compuestos de fórmula general (I), aún más preferentemente 1 ó 2 compuestos de fórmula general (I), y de manera especialmente preferente 2 compuestos de fórmula general (I). Mediante un endurecedor de acuerdo con la invención, que comprende dos, tres o más compuestos de fórmula general (I), pueden ajustarse ventajosamente tanto la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención como las propiedades del producto de polimerización generado. En caso deseado el endurecedor de acuerdo con la invención puede comprender también 3, 4, 5 o más compuestos de fórmula general (I) para ajustar de manera apropiada así propiedades tales como por ejemplo la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención o las propiedades del producto de polimerización generado de acuerdo con los requerimientos del respectivo uso pretendido.

El endurecedor o agente reticulante de acuerdo con la invención para masas de caucho de silicona puede polimerizarse o condensarse en presencia de agua o humedad del aire con compuestos de poliorganosiloxano di o polifuncionales con la formación de enlaces Si-O-Si. Preferentemente se usan a este respecto  $\alpha,\omega$ -dihidroxipoliorganosiloxanos como compuestos de poliorganosiloxano difuncionales. Por consiguiente, en el presente contexto, una masa de caucho de silicona significa preferentemente una composición que comprende el endurecedor y compuestos de poliorganosiloxano di o polifuncionales.

Sorprendentemente se encontró que el endurecedor de acuerdo con la invención tiene una acción mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente. En particular, éste tiene la ventaja de que en la hidrólisis emite una molécula de lactato de alquilo, preferentemente una molécula de lactato de etilo (éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico). El lactato de etilo es un compuesto inocuo que puede ser por ejemplo un producto natural o metabólico o un derivado del mismo. A diferencia de los endurecedores que emiten butanonaóxima, las masas de caucho de silicona preparadas con un endurecedor de acuerdo con la invención no son por tanto peligrosas. También, el lactato de etilo no es corrosivo ni agresivo en absoluto frente a materiales tales como metales, mortero o piedra (mármol etc.). El lactato de etilo tiene además un olor agradable, precisamente en comparación con todas las oximas habituales, en particular butanonaóxima.

El nuevo endurecedor es líquido hasta  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por tanto puede procesarse cómodamente.

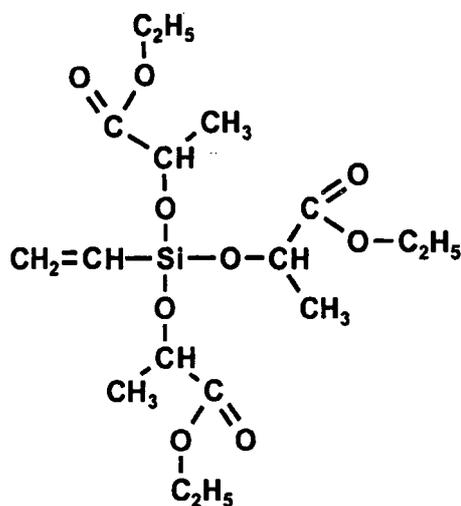
Los productos de polimerización que se preparan usando el endurecedor de acuerdo con la invención están libres de manchas, son transparentes y claros.

Preferentemente, el resto  $R^2$  del compuesto con la fórmula general (I) es un resto alqueniilo de acuerdo con la definición que se encuentra anteriormente. Preferentemente, el resto alqueniilo es un resto alilo o un resto vinilo, de manera especialmente preferente un resto vinilo. Un resto alqueniilo de este tipo puede formar en condiciones adecuadas una reticulación adicional con un monómero o polímero de caucho de silicona que contiene igualmente grupos alqueniilos de este tipo, lo que puede conducir a productos de polimerización con propiedades especialmente ventajosas. Además se encontró sorprendentemente que compuestos de fórmula general (I) que comprenden un resto alqueniilo así definido, confieren a un endurecedor de acuerdo con la invención propiedades especialmente ventajosas, en particular con respecto al punto de fusión del endurecedor, a la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que contiene éste, así como a las propiedades del producto de polimerización generado a partir de esto, tales como por ejemplo su transparencia o acromatismo.

Por tanto esto es especialmente sorprendente, ya que muestran malas propiedades los compuestos que contienen en lugar del resto alqueno  $R^2$  un resto, tal como por ejemplo un resto alquilo o un resto arilo, junto a tres restos lactato de alquilo, cuando se usan meramente como endurecedores para masas de caucho de silicona. Ciertos estudios han mostrado que por ejemplo alquil-tris-(etilactato)-silanos, tales como por ejemplo metil-tris-(etilactato)-silano o etil-tris-(etilactato)-silano, o aril-tris-(etilactato)-silanos, tales como por ejemplo fenil-tris-(etilactato)-silano, cuando se usan meramente como endurecedores en una masa de caucho de silicona, en particular una masa de caucho de silicona RTV, conducen a una velocidad de polimerización muy lenta y de manera condicionada por esto malas propiedades del producto de polimerización, de modo que no es posible un uso, por ejemplo como sustancia sellante. Los inventores de la presente invención han encontrado que a diferencia de estos compuestos, el uso de los endurecedores de acuerdo con la invención en masas de caucho de silicona conduce a buenas velocidades de polimerización y productos de polimerización con propiedades especialmente ventajosas.

De manera especialmente preferente se selecciona el resto  $R^2$  del grupo que está constituido por un resto alilo y un resto vinilo. En particular se prefiere un resto  $R^2$  que es un resto vinilo. Los endurecedores de acuerdo con la invención con uno de estos restos  $R^2$  se caracterizan por propiedades especialmente ventajosas.

En una forma de realización especialmente preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende como compuesto con la fórmula general (I) el compuesto vinil-tris(etilactato)silano (fórmula 1).



(Fórmula 1)

En la fórmula general (II), el término “resto éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico” usado para la descripción del resto  $R^3$  significa un sustituyente del compuesto de silano (II) que se obtiene mediante condensación de un correspondiente compuesto de silanol con una molécula de un éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico (también denominado éster alquílico del ácido láctico o lactato de alquilo), formándose un enlace Si-O entre el átomo de silicio central del compuesto de silano y el átomo de oxígeno de la función hidroxilo libre del ácido 2-hidroxiopropiónico esterificado con un alcohol. El resto éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico  $R^1$  se representa mediante la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , siendo el resto R un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente, el resto alquilo R es un resto metilo, etilo, propilo o isopropilo, y de manera especialmente preferente es un resto etilo. Correspondientemente, el resto  $R^1$  es preferentemente un resto éster metílico del ácido 2-hidroxiopropiónico, un resto éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico, un resto éster propílico del ácido 2-hidroxiopropiónico o un resto éster isopropílico del ácido 2-hidroxiopropiónico. De manera especialmente preferente, el resto  $R^1$  es un resto éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico.

En el sentido de esta invención, el término “resto éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico” comprende todos los estereoisómeros (enantiómeros) del correspondiente éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico, en particular el éster alquílico del ácido (R)-2-hidroxiopropiónico puro y el éster alquílico del ácido (S)-2-hidroxiopropiónico puro, así como mezclas de los mismos, incluyendo una mezcla racémica. Por ejemplo, en el sentido de esta invención, el éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico comprende el éster etílico del ácido (R)-2-hidroxiopropiónico puro (éster etílico del ácido D-(+)-láctico) y el éster etílico del ácido (S)-2-hidroxiopropiónico (éster etílico del ácido L-(-)-láctico), así como mezclas de los mismos, incluyendo una mezcla racémica.

En la fórmula general (II), el término “resto alquilo” designa un resto molecular  $R^4$  a base de un compuesto de hidrocarburo saturado alifático. Un “resto alquilo con al menos un átomo de carbono” comprende preferentemente un compuesto de hidrocarburo con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y de manera especialmente preferente 1 ó 2 átomos de carbono.

El término "resto alquilo" comprende cadenas de hidrocarburo tanto lineales como ramificadas. Siempre que mediante ramificaciones y/o sustituciones de la cadena de hidrocarburo sean posibles estereoisómeros, el término "resto alquilo" comprende no sólo una mezcla racémica, sino también los enantiómeros y/o diastereómeros puros, así como mezclas de los mismos. El "resto alquilo" está unido preferentemente a través de un enlace Si-C con el compuesto con la fórmula general (I). En particular, el término "resto alquilo con al menos un átomo de carbono" comprende un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo.

Los términos "resto alqueno" y "resto alquino" comprenden respectivamente un resto molecular  $R^4$  a base de un compuesto de hidrocarburo alifático parcialmente insaturado que en el caso del resto alqueno comprende al menos un enlace doble C-C y en el caso del resto alquino al menos un enlace triple C-C. Un "resto alqueno con al menos dos átomos de carbono" o un "resto alquino con al menos dos átomos de carbono" comprende preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, y de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono. El término "resto alqueno" o "resto alquino" comprende cadenas de hidrocarburo tanto lineales como ramificadas. Siempre que mediante ramificaciones y/o sustituciones de la cadena de hidrocarburo sean posibles estereoisómeros, el término "resto alqueno" o "resto alquino" comprende no sólo una mezcla racémica, sino también los enantiómeros y/o diastereómeros puros, así como mezclas de los mismos. El "resto alqueno" o "resto alquino" está unido preferentemente a través de un enlace Si-C con el compuesto con la fórmula general (II). En particular, el término "resto alqueno con al menos dos átomos de carbono" comprende un resto alilo y un resto vinilo, y el término "resto alquino" comprende en particular un resto etinilo (resto acetilenilo).

El término "resto cicloalquilo" designa un resto molecular  $R^4$  a base de un compuesto de hidrocarburo alifático, saturado o parcialmente insaturado, cíclico. Un "resto cicloalquilo con al menos tres átomos de carbono" comprende preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, aún más preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, y de manera especialmente preferente 5 ó 6 átomos de carbono. El término "resto cicloalquilo" comprende también anillos de hidrocarburo que están sustituidos con cadenas de hidrocarburo lineales y/o ramificadas. Siempre que mediante ramificaciones y/o sustituciones del anillo de hidrocarburo sean posibles estereoisómeros, el término "resto cicloalquilo" comprende no sólo una mezcla racémica, sino también los enantiómeros y/o diastereómeros puros, así como mezclas de los mismos. El "resto cicloalquilo" está unido preferentemente a través de un enlace Si-C con el compuesto con la fórmula general (II). En particular, el término "resto cicloalquilo con al menos tres átomos de carbono" comprende un resto ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

En la fórmula general (II), el término "resto arilo" designa un resto molecular  $R^4$  a base de un compuesto de hidrocarburo aromático. Un "resto alquilo con al menos cinco átomos de carbono" comprende preferentemente un compuesto de hidrocarburo aromático con de 5 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono y de manera especialmente preferente de 6 a 10 átomos de carbono. El resto arilo con seis átomos de carbono puede ser en relación a la fórmula general (II) también un resto fenilo no sustituido de acuerdo con la definición anterior. El término "resto arilo" comprende sistemas de anillo aromáticos con uno, dos, tres o más anillos que pueden estar unidos entre sí tanto a través de enlaces sencillos C-C, como a través de bordes comunes. El "resto arilo" está unido preferentemente a través de un enlace Si-C con el compuesto con la fórmula general (II). En particular, el término "resto arilo con al menos cinco átomos de carbono" comprende un resto ciclopentadienilo, fenilo, naftilo y difenilo.

El compuesto con la fórmula general (II) puede comprender correspondientemente a la definición anterior precisamente uno ( $n=1$ ), dos ( $n=2$ ), tres ( $n=3$ ) o cuatro ( $n=4$ ) restos éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico, preferentemente restos éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico, comprendiéndose correspondientemente tres ( $m=3$ , con  $n=1$ ), dos ( $m=n=2$ ) o uno ( $m=1$ , con  $n=3$ ) restos  $R^4$ . Siempre que un compuesto con la fórmula general (II) comprenda dos o tres restos  $R^4$ , éstos pueden ser distintos uno de otro, es decir se seleccionan independientemente entre sí de un resto alquilo con al menos un átomo de carbono, un resto alqueno y resto alquino con respectivamente al menos dos átomos de carbono, un resto cicloalquilo con al menos tres átomos de carbono y un resto arilo con al menos cinco átomos de carbono.

En una forma de realización preferente del compuesto con la fórmula general (II) es  $n=3$  y  $m=1$  o  $n=m=2$ , es decir el compuesto con la fórmula general (II) comprende además de restos éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico  $R^3$  uno o dos restos  $R^4$  adicionales de acuerdo con la definición expuesta anteriormente. De manera especialmente preferente, el resto  $R^4$  del compuesto con la fórmula general (II) es un resto alquilo o resto alqueno de acuerdo con la definición que se encuentra anteriormente. De manera especialmente preferente se selecciona el resto  $R^4$  de un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, alilo, vinilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo y difenilo y de manera muy especialmente preferente de un resto metilo, etilo, vinilo, fenilo e isopropilo. Un resto vinilo puede formar en condiciones adecuadas una reticulación adicional con un monómero o polímero de caucho de silicona que contiene igualmente grupos alqueno de este tipo, lo que puede conducir a productos de polimerización con propiedades especialmente ventajosas. En una forma de realización igualmente preferente, el compuesto con la fórmula general (II) con  $n=m=2$  comprende dos restos  $R^4$  distintos uno de otro que se seleccionan independientemente entre sí de los restos  $R^4$  mencionados anteriormente. Preferentemente, un compuesto de este tipo con la fórmula general (II) comprende un resto alquilo y un resto alqueno, tal como por ejemplo un resto etilo y un resto vinilo o un resto alquilo y un resto arilo, tal como por ejemplo un resto etilo y un resto fenilo.

Los endurecedores de acuerdo con la invención con uno o dos de estos restos  $R^4$  se caracterizan por propiedades especialmente ventajosas. Así se encontró sorprendentemente que compuestos de fórmula general (II) que comprenden uno o dos del resto  $R^4$  así definido, confieren a un endurecedor de acuerdo con la invención propiedades especialmente ventajosas, en particular con respecto al punto de fusión del endurecedor, a la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que contiene éste, así como a las propiedades del producto de polimerización generado a partir de esto, tal como por ejemplo su transparencia o acromatismo.

En una forma de realización preferente alternativa del compuesto con la fórmula general (II) es  $n=4$  (y correspondientemente  $m=0$ ), es decir el compuesto con la fórmula general (II) comprende sólo restos éster alquílico del ácido 2-hidroxiopropiónico, preferentemente sólo restos éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico ( $R^3$ ), y ningún otro resto  $R^4$ . Este compuesto con la fórmula general (II) confiere al endurecedor de acuerdo con la invención la propiedad de formar especialmente polímeros de caucho de silicona altamente reticulados. Un ejemplo preferente de esta forma de realización del compuesto con la fórmula general (II) es el compuesto de tetra-(etilactato)-silano.

El endurecedor de acuerdo con la invención comprende de acuerdo con la forma de realización descrita en el presente documento al menos dos compuestos distintos uno de otro. A este respecto, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende al menos un compuesto con la fórmula general (I) y al menos un compuesto con la fórmula general (II). Más preferentemente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende al menos dos compuestos con la fórmula general (I) o al menos un compuesto con la fórmula general (I) y al menos un compuesto con la fórmula general (II). De manera especialmente preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende dos compuestos con la fórmula general (I) o un compuesto con la fórmula general (I) y un compuesto con la fórmula general (II) o un compuesto con la fórmula general (I) y dos compuestos con la fórmula general (II).

Mediante un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende al menos dos compuestos distintos uno de otro, que se seleccionan tal como se ha indicado de compuestos con la fórmula general (I) y compuestos con la fórmula general (II), pueden ajustarse ventajosamente tanto la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención como las propiedades del producto de polimerización generado. En caso deseado, el endurecedor de acuerdo con la invención puede comprender mezclas de 2, 3, 4, 5 ó más compuestos de fórmulas generales (I) y (II) para ajustar de manera apropiada así propiedades, tales como por ejemplo la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención o las propiedades del producto de polimerización generado de acuerdo con los requerimientos del respectivo uso pretendido. Sorprendentemente se encontró que el endurecedor de acuerdo con la invención tiene una acción mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente. En particular éste tiene la ventaja de que en la hidrólisis se emiten sólo moléculas de lactato de alquilo, tales como por ejemplo moléculas de lactato de etilo (moléculas de éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico). El nuevo endurecedor es líquido hasta  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por tanto puede procesarse cómodamente.

Los productos de polimerización que se preparan usando el endurecedor de acuerdo con la invención están libres de manchas, son transparentes y claros.

En un perfeccionamiento preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende uno, dos o tres compuestos con la fórmula general (I) y uno, dos o tres compuestos distintos de éstos con la fórmula general (II), de manera especialmente preferente un compuesto con la fórmula general (I) y adicionalmente dos compuestos con la fórmula general (II). Por ejemplo, el endurecedor de acuerdo con la invención puede comprender vinil-tris(etilactato)silano como compuesto con la fórmula general (I) y metil-tris(etilactato)silano como compuesto con la fórmula general (II), o puede comprender vinil-tris(etilactato)silano como compuesto con la fórmula general (I) y metil-tris(etilactato)silano y tetra-(etilactato)-silano como dos compuestos con la fórmula general (II).

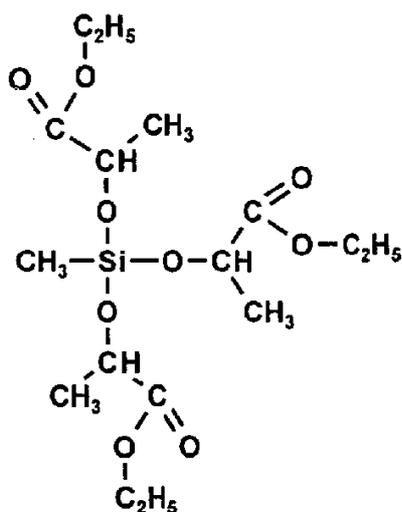
Mediante un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende junto a al menos un compuesto con la fórmula general (I) adicionalmente al menos un compuesto con la fórmula general (II), pueden ajustarse ventajosamente tanto la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención como las propiedades del producto de polimerización generado. En caso deseado, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende adicionalmente 1, 2, 3 o más compuestos de fórmula general (II) para ajustar de manera apropiada así propiedades, tales como por ejemplo la velocidad de polimerización de una masa de caucho de silicona que comprende un endurecedor de acuerdo con la invención o las propiedades del producto de polimerización generado de acuerdo con los requerimientos del respectivo uso pretendido.

Sorprendentemente se encontró que el endurecedor de acuerdo con la invención que comprende adicionalmente al menos un compuesto con la fórmula general (II) tiene una acción más mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente. Adicionalmente, el endurecedor de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que en la hidrólisis se emiten sólo moléculas de lactato de alquilo, tales como por ejemplo moléculas de lactato de etilo (moléculas de éster etílico del ácido 2-hidroxiopropiónico).

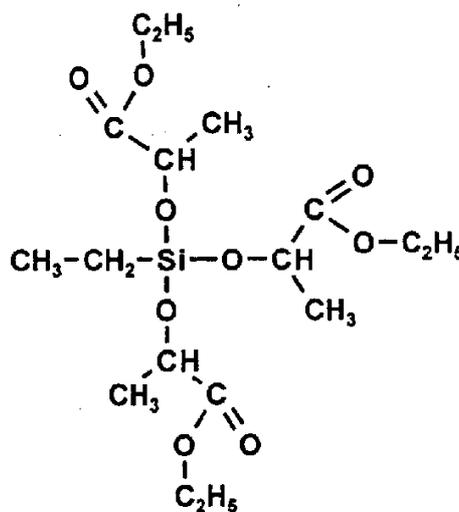
El nuevo endurecedor es líquido hasta -20 °C y por tanto puede procesarse cómodamente. Los productos de polimerización que se preparan usando el endurecedor de acuerdo con la invención están libres de manchas, son transparentes y claros.

5 En una forma de realización especialmente preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende junto a al menos un compuesto con la fórmula general (I) al menos un compuesto con la fórmula general (II), en la que el o los restos R<sup>4</sup> son restos alquilo, y de manera especialmente preferente al menos un compuesto con la fórmula general (II), en la que el o los restos R<sup>4</sup> es o son restos alquilo y el o los restos R<sup>3</sup> son restos lactato de etilo.

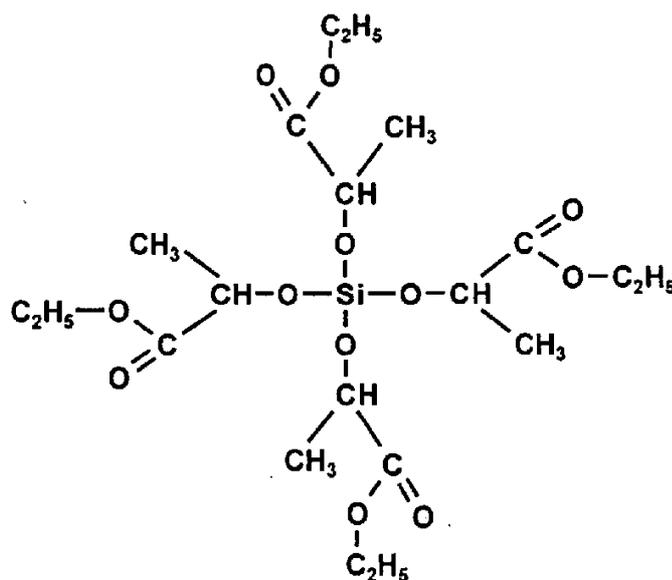
10 En otra forma de realización especialmente preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende adicionalmente al menos un compuesto con la fórmula general (II) que se selecciona de metil-tris(etilactato)silano (fórmula 2), etil-tris(etilactato)silano (fórmula 3) y tetra(etilactato)silano (fórmula 4).



(Fórmula 2)



(Fórmula 3)



(Fórmula 4)

15 Con un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende adicionalmente también metil-tris(etilactato)silano y/o etil-tris(etilactato)silano y/o tetra(etilactato)silano se consigue una acción más mejorada en el endurecimiento de masas de caucho de silicona en presencia de agua o humedad del aire. Éste tiene todas las propiedades positivas mencionadas anteriormente incluyendo la de que éste libera en la hidrólisis de los compuestos con las fórmulas (2),

(3) y (4) sólo el lactato de etilo inocuo. Dado que también el compuesto con la fórmula general (I) libera en la hidrólisis sólo lactato de etilo, un endurecedor de acuerdo con la invención de este tipo libera exclusivamente lactato de etilo. Además existe también la posibilidad de un ajuste preciso de las propiedades del endurecedor en el endurecimiento (por ejemplo tiempo de formación de película, tiempo libre de pegado, sollicitación previa etc.) mediante una correspondiente elección de las proporciones porcentuales de sus componentes. En particular se prefiere un endurecedor que junto a vinil-tris(etilactato)silano comprende metil-tris(etilactato)silano y un endurecedor que además de vinil-tris(etilactato)silano comprende metil-tris(etilactato)silano y tetra-(etilactato)-silano.

En este sentido, el endurecedor preferentemente comprende un compuesto con la fórmula general (I) en una proporción del 20 % al 80 % en peso, más preferentemente del 30 % al 70 % en peso, aún más preferentemente del 30 % al 50 % en peso y de manera especialmente preferente del 30 % o el 50 % en peso. Preferentemente, el endurecedor comprende además al menos un compuesto con la fórmula general (II) en una proporción del 20 % al 80 % en peso, más preferentemente del 30 % al 75 % en peso, aún más preferentemente del 50 % al 70 % en peso y de manera especialmente preferente el 50 % o el 70 % en peso. El endurecedor puede comprender además también otros compuestos que pueden reticularse a base de compuestos de fórmulas generales (I) o (II). En una forma de realización especialmente preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende el 50 % en peso de un compuesto con la fórmula general (I) y el 50 % en peso de un compuesto con la fórmula general (II). Un ejemplo de esta forma de realización es un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende el 50 % en peso de metil-tris(etilactato)silano y el 50 % en peso de vinil-tris(etilactato)silano. En otra forma de realización preferente, el endurecedor de acuerdo con la invención comprende el 30 % en peso de un compuesto con la fórmula general (I) y el 70 % en peso de un compuesto con la fórmula general (II). Un ejemplo de esta forma de realización es un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende el 70 % en peso de metil-tris(etilactato)silano y el 30 % en peso de vinil-tris(etilactato)silano. Un ejemplo de un endurecedor de acuerdo con la invención que comprende más de un compuesto con la fórmula general (II) es un endurecedor que comprende del 40-45 % en peso de vinil-tris(etilactato)silano, del 40-45 % en peso de metil-tris-(etilactato)-silano y del 10-20 % en peso de tetra-(etilactato)-silano.

De acuerdo con la invención se usa el endurecedor de acuerdo con la invención para el endurecimiento de una masa de caucho de silicona. Para ello se prepara en el sentido de esta invención una composición que comprende el endurecedor de acuerdo con la invención y una masa de caucho de silicona adecuada o sus precursores.

De manera correspondiente, una composición de acuerdo con la invención comprende el endurecedor de acuerdo con la invención descrito anteriormente y al menos un compuesto de organosilicona, preferentemente el endurecedor de acuerdo con la invención descrito anteriormente y dos, tres o varios compuestos de organosilicona distintos. Un compuesto de organosilicona contenido en la composición es preferentemente un compuesto oligomérico o polimérico. El compuesto de organosilicona polimérico es preferentemente un compuesto de poliorganosiloxano difuncional, de manera especialmente preferente un poliorganosiloxano con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi. Se prefieren muy especialmente polidiorganosiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, en particular polidialquilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, polidialquenilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi o polidiarilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi. Además de los polidiorganosiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi homopoliméricos pueden usarse también polidiorganosiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi heteropoliméricos con distintos sustituyentes orgánicos, estando comprendidos tanto copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos del mismo tipo en un átomo de silicio como copolímeros de monómeros con sustituyentes orgánicos distintos en un átomo de silicio, por ejemplo aquéllos con sustituyentes alquilo, alquenilo y/o arilo mezclados. Los sustituyentes orgánicos preferentes comprenden grupos alquilo de cadena lineal y ramificada con de 1 a 8 átomos de carbono, en particular metilo, etilo n- e iso-propilo y n-, sec- y terc-butilo, vinilo y fenilo. A este respecto, en los sustituyentes orgánicos individuales, pueden estar sustituidos los átomos de hidrógeno individuales o todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono con sustituyentes habituales, tales como átomos de halógeno o grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y/o amino. Así pueden usarse polidiorganosiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi con sustituyentes orgánicos parcialmente fluorados o perfluorados o polidiorganosiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi con sustituyentes orgánicos sustituidos con grupos hidroxilo y/o amino en los átomos de silicio.

Ciertos ejemplos especialmente preferentes de un compuesto de organosilicona son polidialquilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, tales como por ejemplo polidimetilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, polidietilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi o polidivinilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, así como polidiarilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi, tales como por ejemplo polidifenilsiloxanos con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxi. A este respecto se prefieren poliorganosiloxanos que tengan una viscosidad cinemática de 5.000 cSt a 120.000 cSt (a 25 °C), en particular aquéllos con una viscosidad de 20.000 cSt a 100.000 cSt y de manera especialmente preferente aquéllos con una viscosidad de 40.000 cSt a 90.000 cSt.

Pueden usarse también mezclas de polidiorganosiloxanos con distintas viscosidades.

En caso deseado puede comprender la composición de acuerdo con la invención otros aditivos habituales. Los aditivos habituales son cargas, colorantes, ablandadores, agentes tixotróficos, agentes humectantes, agentes de

adhesión, catalizadores y otros.

5 Como cargas pueden usarse tanto cargas reforzadoras como no reforzadoras. Preferentemente se usan cargas inorgánicas, tales como por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersos, pirógenos o precipitados, hollín, polvo de cuarzo, creta o sales metálicas u óxidos metálicos, tales como por ejemplo óxidos de titanio. Una carga especialmente preferente es un ácido silícico altamente disperso, tal como puede obtenerse por ejemplo con el nombre Cabosil 150 de Cabot. Pueden usarse cargas tales como ácidos silícicos altamente dispersos, en particular ácidos silícicos pirógenos, también como agentes tixotróficos. Pueden usarse óxidos metálicos también como colorantes, por ejemplo óxidos de titanio como colorantes blancos. Las cargas pueden modificarse en superficie mediante procedimientos habituales, por ejemplo pueden usarse ácidos silícicos hidrofobados con silanos.

10 Como ablandadores pueden usarse polidiorganosiloxanos en sí conocidos sin grupos terminales funcionales que se diferencian por consiguiente de los compuestos de organosilicona usados de acuerdo con la invención, y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, preferentemente aquéllos con pesos moleculares de aproximadamente 50 a aproximadamente 5000, cuya volatilidad es baja y que son compatibles con polisiloxanos suficientemente. Los ablandadores tienen preferentemente una viscosidad cinemática de 1 cSt a 5.000 cSt (a 25 °C), en particular de 50 cSt a 500 cSt, y de manera especialmente preferente de 90 cSt a 200 cSt. Ciertos ejemplos de ablandadores comprenden polidimetilsiloxanos con una viscosidad de 90 cSt a 120 cSt, en particular de 100 cSt, aceites de parafina y alquilbencenos polisustituídos.

20 Como agentes humectantes y/o agentes de adhesión (agente adherente) se usan preferentemente compuestos de silano en sí conocidos con sustituyentes orgánicos que portan grupos reactivos en el átomo de silicio que se diferencian de los compuestos de organosilicona usados de acuerdo con la invención, tales como por ejemplo organosilanos con grupos amina, ácido carboxílico, epoxi o tiol reactivos. Ciertos ejemplos especialmente preferentes comprenden aminosilanos, tales como aminoetil-aminopropil-trialcoxisilanos. Ciertos ejemplos concretos de agentes de adhesión (agentes adherentes) especialmente preferentes son 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, aminoetilaminopropil-trimetoxisilano, butilaminopropiltriethoxisilano, butilaminopropil-trimetoxisilano, propilaminopropil-trietoxisilano, propilaminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trietoxisilano y silano diamino/alquil-funcional co-oligomérico que puede obtenerse como Dynasylan 1146 de Degussa.

30 Preferentemente pueden usarse catalizadores organometálicos, tales como se usan por ejemplo para polisiloxanos de reticulación por condensación. Ciertos catalizadores preferentes son compuestos de organoestaño, tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y octoato de estaño (II). Ciertos catalizadores especialmente preferentes son carboxilatos de alquil-estaño, tales como por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño, divaleriato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, dineodecanoato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutil-estaño, bis(2-etilhexanoato) de dioctil-estaño, dimaleato de dibutil-estaño y tris(2-etilhexanoato) de butilestaño. Pueden usarse igualmente como catalizadores compuestos a base de titanio, zirconio o aluminio.

35 Se encontró que la composición puede almacenarse con la exclusión de humedad durante periodos de más de 12 meses y polimeriza con la influencia de agua o humedad del aire a temperatura ambiente.

40 Adicionalmente es ventajoso que la composición de acuerdo con la invención emita en el endurecimiento para dar una masa de caucho de silicona sólo ésteres alquílicos del ácido 2-hidroxi propiónico, tales como por ejemplo éster etílico del ácido 2-hidroxi propiónico (lactato de etilo) que a diferencia de compuestos de oxima, tales como por ejemplo butan-2-onaoxima, es inocuo para la salud, no es corrosivo ni agresivo frente a materiales tales como metales, morteros o piedra (mármol etc.) y tiene un olor agradable. La masa endurecida está libre de manchas, es transparente y clara.

45 Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención comprende del 40 % al 90 % en peso del compuesto de organosilicona y del 1 % al 15 % en peso del endurecedor de acuerdo con la invención, constituyéndose el resto respectivamente por aditivos habituales. Más preferentemente, la composición comprende del 50 % al 80 % en peso del compuesto de organosilicona y del 1 % al 15 % en peso del endurecedor de acuerdo con la invención, y de manera especialmente preferente del 50 % al 70 % en peso del compuesto de organosilicona y del 3 % al 10 % en peso del endurecedor de acuerdo con la invención, constituyéndose el resto respectivamente por aditivos habituales.

50 Igualmente es objetivo de la invención un uso de la composición de acuerdo con la invención como medio de obturación, adhesivo o agente de revestimiento. La composición se usa preferentemente en el sector de la construcción como medio de obturación o como adhesivo, en particular para juntas en construcción sobre tierra y subterránea, construcción de vidrio y ventanas (preferentemente) y en el sector sanitario. Existen otros usos en la construcción de máquinas, por ejemplo en la industria automovilística (preferentemente), la industria electrónica, la industria textil o en la construcción de instalaciones industriales.

55 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de un endurecedor de acuerdo con la invención. En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la preparación de un compuesto con la fórmula general (I). Según el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara un compuesto con la fórmula general (I), llevándose a reacción un compuesto con la fórmula general  $\text{SiX}_3\text{R}^2$  (III) con tres equivalentes de

éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico, preferentemente éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (lactato de etilo). El resto  $R^2$  en el compuesto con la fórmula general (III) se selecciona de un resto alqueno, definiéndose los respectivos restos tal como anteriormente. El resto X (el grupo saliente) en el compuesto con la fórmula general (III) se selecciona de un grupo saliente habitual que reacciona con una función hidroxilo libre de otra molécula, tal como por ejemplo un alcohol con la fórmula general  $R'-OH$ , con la liberación de la molécula  $H-X$ , formándose un enlace  $Si-O-R'$  entre el átomo de silicio del compuesto con la fórmula general (III) y el resto molecular adicionado. Preferentemente, el grupo saliente X es un resto alcoxilo con al menos un átomo de carbono o un átomo de halógeno, en particular un átomo de cloro.

Un compuesto con la fórmula general (II) puede prepararse en un procedimiento de preparación análogo cuando se hace reaccionar un correspondiente compuesto con la fórmula general  $SiX_n(R^4)_m$  (IV), con  $n = 1, 2, 3$  ó  $4$  y  $m = (4-n)$ , con  $n$  equivalentes de éster alquílico del ácido 2-hidroxipropiónico, preferentemente éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico (lactato de etilo), definiéndose los restos X y  $R^4$  tal como anteriormente.

## Ejemplos

### Ejemplo 1:

#### 15 Síntesis general de un compuesto con la fórmula (I)

En un matraz de cuatro cuellos de 4000 ml, equipado con agitador KPG, embudo de goteo, condensador de reflujo, termómetro y refrigeración con baño de agua, se disponen 500,0 de lactato de etilo (4,23 mol), 1500,0 g de tolueno y 432,6 g de trietilamina (4,27 mol) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden con refrigeración con baño de agua 226,1 g de viniltriclorosilano (1,40 mol) de modo que la temperatura no sobrepase 30 °C. Tras finalizar la adición se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y a continuación se separa por filtración el sólido formado y se lava con tolueno. Los filtrados combinados se disponen en un aparato de destilación y el disolvente tolueno se separa a vacío. En caso necesario puede destilarse también el producto. Condiciones: temperatura de la cola de la columna 160 °C, temperatura de la cabeza de la columna 126 °C, vacío 0,1-0,2 kPa.

Se obtienen 529,0 g de vinil-tris-(etilactato)-silano con una pureza determinada mediante CG del 92,5 %. Esto corresponde a un rendimiento del 93 % de la teoría, con respecto a viniltriclorosilano.

Para la determinación de la pureza de los compuestos de endurecedor preparados con las fórmulas generales (I) y (II) se usó un cromatógrafo de gases capilar (CG capilar) con una columna con una longitud de 25 m y un diámetro interno (DI) de 0,25 mm (FD: 0,5  $\mu$ m) y un detector FID. Como gas portador se usó helio y el fraccionamiento ascendía a 150 ml/min. Las muestras se alimentaron sin preparación de muestras en inyección directa con una cantidad de muestra de 0,3  $\mu$ l.

### Ejemplo 2:

#### Síntesis general de un compuesto con la fórmula (II)

En un matraz de cuatro cuellos de 4000 ml, equipado con agitador KPG, embudo de goteo, condensador de reflujo, termómetro y refrigeración con baño de agua, se disponen 500,0 de lactato de etilo (4,23 mol), 1500,0 g de tolueno y 432,6 g de trietilamina (4,27 mol) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden con refrigeración con baño de agua 209,0 g de metiltriclorosilano (1,40 mol) de modo que la temperatura no sobrepase 30 °C. Tras finalizar la adición se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y a continuación se separa por filtración el sólido formado y se lava con tolueno. Los filtrados combinados se disponen en un aparato de destilación y el disolvente tolueno se separa a vacío. En caso necesario puede destilarse también el producto. Condiciones: temperatura de la cola de la columna 160 °C, temperatura de la cabeza de la columna 130 °C, vacío 0,1-0,2 kPa.

Se obtienen 502,0 g de metil-tris-(etilactato)-silano con una pureza determinada mediante CG (véase el ejemplo 1) del 93 %. Esto corresponde a un rendimiento del 91 % de la teoría, con respecto a metiltriclorosilano.

Se prepara etil-tris-(etilactato)-silano en una síntesis análoga, únicamente que se añaden 228,9 g de etiltriclorosilano (1,40 mol). Se obtienen 537,6 g de etil-tris-(etilactato)-silano con una pureza determinada mediante CG (véase el ejemplo 1) del 93,5 %. Esto corresponde a un rendimiento del 94 % de la teoría, con respecto a etiltriclorosilano.

La preparación de fenil-tris-(etilactato)-silano se realiza de manera análoga.

Se prepara tetra-(etilactato)-silano en una síntesis análoga, únicamente que se añaden 237,9 g de tetraclorosilano (1,40 mol) y se disponen 668,1 g de lactato de etilo (5,66 mol). Se obtienen 650 g de tetra-(etilactato)-silano con una pureza determinada mediante CG (véase el ejemplo 1) del 94,0 %. Esto corresponde a un rendimiento del 93,5 % de la teoría, con respecto a tetraclorosilano.

**Ejemplo 3 y ejemplos comparativos 1 a 4** Sustancias sellantes con un endurecedor con la fórmula (I) ó (II)

Se prepara una mezcla base de caucho de silicona de acuerdo con la siguiente formulación:

585,0 g	polidimetilsiloxano con terminación de $\alpha,\omega$ -dihidroxi con viscosidad 80.000 cSt
260,0 g	polidimetilsiloxano con viscosidad 100 cSt
90,0 g	ácido silícico altamente disperso (Cabosil 150)
10,0 g	agente adherente (aminoalquil-trialcoxisilano)
0,2 g	catalizador (carboxilato de alquil-estaño)

Como endurecedor se añaden respectivamente 40 g de un compuesto con la fórmula (I) (ejemplo 3) o de un compuesto con la fórmula (II) (ejemplos comparativos 1 a 4) tal como sigue:

ejemplo 3:	vinil-tris(etilactato)silano
ejemplo comparativo 1:	metil-tris(etilactato)silano
ejemplo comparativo 2:	etil-tris(etilactato)silano
ejemplo comparativo 3:	fenil-tris(etilactato)silano
ejemplo comparativo 4:	tetra(etilactato)silano

- 5 Tras la aplicación de aire se determinan las propiedades tiempo de formación de película, tiempo libre de pegado y curado según procedimientos habituales. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de 23 °C y un 50 % de humedad del aire. Los resultados se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1**

N.º	Tiempo de formación de película (min)	Tiempo libre de pegado (min)	Curado (h)
Ejemplo 3	2	10	10
Ejemplo comparativo 1	120	>1000	>96
Ejemplo comparativo 2	110	>1000	>96
Ejemplo comparativo 3	90	>1000	>96
Ejemplo comparativo 4	_*	_*	_*
* - no medible, dado que la sustancia sellante endurece tras el mezclado con la mezcla base de caucho de silicona ya en el cartucho Tiempo de formación de película: tiempo en el que se observó en la superficie de un cordón de muestra una capa completa de material solidificado (película). Tiempo libre de pegado: tiempo en el que la superficie de un cordón de muestra ya no presenta ninguna pegajosidad. Curado: aplicación de la sustancia sellante con 4 mm de altura sobre vidrio; duración del curado hasta obtener la placa de vidrio.			

- 10 A partir de los resultados de la tabla 1 es evidente que el endurecedor de acuerdo con la invención en el ejemplo 3 conduce a una sustancia sellante con propiedades útiles. Por el contrario los endurecedores de los ejemplos comparativos 1 a 4 no dan como resultado ninguna sustancia sellante adecuada. Las sustancias sellantes de los ejemplos comparativos 1, 2 y 3 tienen un tiempo de formación de película muy largo y su tiempo libre de pegado y curado son más largos que lo admisible para una sustancia sellante. Las mediciones se interrumpieron tras 1000 min (tiempo libre de pegado) o 96 h (curado), dado que las sustancias sellantes con propiedades por encima de este intervalo no son útiles. En el ejemplo comparativo 4 condujo ya la mezcla del endurecedor para dar la masa base de caucho de silicona a un curado, de modo que esta sustancia sellante no pudo procesarse.

**Ejemplos 4 a 6 y ejemplos comparativos 5 a 7**

Sustancias sellantes con dos endurecedores con la fórmula (I) ó (II)

Se prepara una mezcla base de caucho de silicona con una formulación tal como se ha descrito para el ejemplo 3.

- 20 Como endurecedor se añaden respectivamente 40 g de una mezcla de un compuesto con la fórmula (I) y de un compuesto con la fórmula (II) (ejemplos 4 a 6) o de una mezcla de dos compuestos con la fórmula (II) (ejemplos comparativos 5 a 7) tal como sigue:

- ejemplo 4: 50 % de vinil-tris(etilactato)silano  
50 % de metil-tris(etilactato)silano
- ejemplo 5: 50 % de vinil-tris(etilactato)silano  
50 % de etil-tris(etilactato)silano
- ejemplo 6: 50 % de vinil-tris(etilactato)silano  
50 % de fenil-tris(etilactato)silano
- ejemplo comparativo 5: 50 % de metil-tris(etilactato)silano  
50 % de etil-tris(etilactato)silano
- ejemplo comparativo 6: 50 % de metil-tris(etilactato)silano  
50 % de fenil-tris(etilactato)silano
- ejemplo comparativo 7: 50 % de metil-tris(etilactato)silano  
50 % de tetra(etilactato)silano

Tras la aplicación de aire se determinan las propiedades tiempo de formación de película, tiempo libre de pegado y curado según procedimientos habituales. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de 23 °C y un 50 % de humedad del aire.

5 Los resultados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2**

N.º	Tiempo de formación de película (min)	Tiempo libre de pegado (min)	Curado (h)
Ejemplo 4	12	60	24
Ejemplo 5	10	50	24
Ejemplo 6	7	40	20
Ejemplo comparativo 5	120	>1000	>96
Ejemplo comparativo 6	110	>1000	>96
Ejemplo comparativo 7	-*	-*	-*
* - no medible, dado que la sustancia sellante endurece tras el mezclado con la mezcla base de caucho de silicona ya en el cartucho Tiempo de formación de película: tiempo en el que se observó en la superficie de un cordón de muestra una capa completa de material solidificado (película). Tiempo libre de pegado: tiempo en el que la superficie de un cordón de muestra ya no presenta ninguna pegajosidad. Curado: aplicación de la sustancia sellante con 4 mm de altura sobre vidrio; duración del curado hasta obtener la placa de vidrio.			

10 A partir de los resultados de la tabla 2 es evidente que el endurecedor de acuerdo con la invención de los ejemplos 4, 5 y 6 conduce a una sustancia sellante con muy buenas propiedades que pueden compararse con las de sustancias sellantes habituales. Habitualmente se desean como propiedades para sustancias sellantes de silicona un tiempo de formación de película de 5 a 15 minutos, un tiempo libre de pegado de 60 a 120 minutos y un curado de como máximo 48 horas.

15 A diferencia de esto, los endurecedores de los ejemplos comparativos 5 a 7 no dieron como resultado ninguna sustancia sellante adecuada. Las sustancias sellantes de los ejemplos comparativos 5 y 6 tienen un tiempo de formación de película muy largo y su tiempo libre de pegado y curado son más largos que lo admisible para una sustancia sellante. Las mediciones se interrumpieron tras 1000 min (tiempo libre de pegado) o 96 h (curado), dado que las sustancias sellantes con propiedades por encima de este intervalo no son útiles. En el ejemplo comparativo 7 condujo ya la mezcla del endurecedor para dar la masa base de caucho de silicona a un curado, de modo que esta sustancia sellante no pudo procesarse.

20 **Ejemplo 7:**

Fórmula de sustancia sellante A

Se prepara una mezcla de caucho de silicona de acuerdo con la siguiente formulación:

585,0 g polidimetilsiloxano con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxilo con viscosidad de 80.000 cSt

## ES 2 425 174 T3

260,0 g	polidimetilsiloxano con viscosidad de 100 cSt
90,0 g	ácido silícico altamente disperso (Cabosil 150)
10,0 g	agente adherente (aminoalquil-trialcoxisilano)
0,2 g	catalizador (carboxilato de alquil-estaño)

Como endurecedor A se añade una mezcla de acuerdo con la siguiente formulación:

20,0 g	vinil-tris(etilactato)silano
20,0 g	metil-tris(etilactato)silano

La sustancia sellante tiene tras la aplicación de aire:

- un tiempo de formación de película de 12 min
  - un tiempo libre de pegado de 60 min
  - 5 - una sollicitación previa tras 70 min
  - un endurecimiento completo tras 24 h
  - un aspecto transparente
  - un olor agradable
  - una dureza Shore A de 22
- 10 Las propiedades tiempo de formación de película, tiempo libre de pegado, sollicitación previa, endurecimiento completo, aspecto, olor y dureza Shore A se determinaron según procedimientos habituales. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de 23 °C y un 50 % de humedad del aire.
- Para la determinación del tiempo de formación de película se midió el tiempo en el que se observó en la superficie de un cordón de muestra una capa completa de material solidificado (película).
- 15 Para la determinación del tiempo libre de pegado se midió el tiempo en el que la superficie de un cordón de muestra ya no presenta ninguna pegajosidad.
- Para la determinación de la sollicitación previa se aplicó una banda de silicona de 10 mm de altura sobre una banda de chapa. La capacidad de carga se somete a prueba mediante un doblado de la banda de 90°. Se indica el tiempo en el que la película de la banda de silicona no se rompe.
- 20 Para la determinación del endurecimiento completo se aplica la sustancia sellante con 4 mm de altura sobre una placa de vidrio y se mide la duración del curado hasta obtener la placa de vidrio.
- El aspecto y el olor se determinaron mediante pruebas organolépticas.
- La dureza Shore A se determinó con un aparato medidor Zwick-Roell (referente a: norma ASTM D 2240; norma DIN 53505; norma ISO 868).

### 25 **Ejemplo 8:**

#### Fórmula de sustancia sellante B

Se prepara una mezcla de caucho de silicona de acuerdo con la siguiente formulación:

585,0 g	polidimetilsiloxano con terminación de $\alpha,\omega$ -dihidroxilo con viscosidad de 80.000 cSt
260,0 g	polidimetilsiloxano con viscosidad de 100 cSt
90,0 g	ácido silícico altamente disperso (Cabosil 150)
10,0 g	agente adherente (aminoalquil-trialcoxisilano)
0,2 g	catalizador (carboxilato de alquil-estaño)

Como endurecedor B se añade una mezcla de acuerdo con la siguiente formulación:

17,5 g	vinil-tris(etilactato)silano
17,5 g	metil-tris(etilactato)silano
5,0 g	tetra(etilactato)silano

La sustancia sellante tiene tras la aplicación de aire:

- un tiempo de formación de película de 11 min
- un tiempo libre de pegado de 50 min
- una sollicitación previa tras 60 min
- un endurecimiento completo tras 24 h
- un aspecto transparente
- 35 - un olor agradable
- una dureza Shore A de 24

Las condiciones de medición tal como se han descrito en el ejemplo 7.

**Ejemplo comparativo 8:**

Fórmula de sustancia sellante con endurecedor de oxima (2-butanonaoxima; MEKO):

Se prepara una mezcla de caucho de silicona de acuerdo con la siguiente formulación:

585,0 g	polidimetilsiloxano con terminación de $\alpha,\omega$ -dihidroxiilo con viscosidad de 80.000 cSt
260,0 g	polidimetilsiloxano con viscosidad de 100 cSt
90,0 g	ácido silícico altamente disperso (Cabosil 150)
10, g	agente adherente (aminopropil-trietoxisilano)
0,2 g	catalizador (carboxilato de alquil-estaño)

5 Como endurecedor se añade una mezcla de acuerdo con la siguiente formulación:

13,5 g	vinil-tris-(2-butanonaoximo)silano (VOS)
32,0 g	metil-tris-(2-butanonaoximo)silano (MOS)

La sustancia sellante tiene tras la aplicación de aire:

- un tiempo de formación de película de 13 min
- un tiempo libre de pegado de 55 min
- una sollicitación previa tras 60 min
- 10 - un endurecimiento completo tras 24 h
- un aspecto transparente
- un olor desagradable (a modo de oxima)
- una dureza Shore A de 23

Las condiciones de medición tal como se han descrito en el ejemplo 7.

15 La fórmula preparada en el ejemplo comparativo 8 corresponde a una fórmula típica de una sustancia sellante a base de una masa de caucho de silicona RTV que se ajustó con respecto a sus propiedades mediante optimización de muchos años y se usa actualmente en el estado de la técnica. Esta sustancia sellante libera en la aplicación de aire 2-butanonaoxima (MEKO) y es por tanto sospechosa desde el punto de vista de la toxicología.

20 Una comparación de las propiedades de las sustancias sellantes preparadas en los ejemplos 7 y 8 de acuerdo con la invención con las propiedades de la sustancia sellante del ejemplo comparativo 8 muestra que con el endurecedor de acuerdo con la invención pueden prepararse sustancias sellantes cuyas propiedades al menos correspondan a las del estado de la técnica, que son un resultado de la optimización de muchos años. Sin embargo tienen las sustancias sellantes de los ejemplos 7 y 8 de acuerdo con la invención la ventaja adicional de que a diferencia de la del ejemplo comparativo 8, en la aplicación de aire liberan exclusivamente lactato de etilo, lo que es inocuo no sólo toxicológicamente, sino que también confiere a la sustancia sellante un olor agradable.

25

## REIVINDICACIONES

1. Endurecedor para masas de caucho de silicona, que comprende al menos un compuesto con la fórmula general  $\text{Si}(\text{R}^1)_3\text{R}^2$  (I), en la que los restos  $\text{R}^1$  son restos éster alquílico del ácido 2-hidroxi propiónico con la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , en la que el resto R es un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono y en la que el resto  $\text{R}^2$  se selecciona del grupo que está constituido por un resto alqueno de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con al menos dos átomos de carbono; y un compuesto distinto del anterior con la fórmula general  $\text{Si}(\text{R}^3)_n\text{R}^4_m$  (II), con  $n = 1, 2, 3$  ó  $4$ , y  $m = (4-n)$ , en la que el o los restos  $\text{R}^3$  son restos éster alquílico del ácido 2-hidroxi propiónico con la fórmula general  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , en la que el resto R es un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono y en la que el o los restos  $\text{R}^4$  se seleccionan independientemente entre sí del grupo que está constituido por un resto alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con al menos un átomo de carbono, un resto alqueno y alqueno de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con respectivamente al menos dos átomos de carbono, un resto cicloalquilo opcionalmente sustituido con al menos tres átomos de carbono y un resto ariilo opcionalmente sustituido con al menos cinco átomos de carbono.
2. Endurecedor según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el resto  $\text{R}^2$  se selecciona del grupo que está constituido por un resto alilo y un resto vinilo.
3. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el resto R se selecciona del grupo que está constituido por un resto metilo, un resto etilo, un resto propilo y un resto isopropilo.
4. Endurecedor según una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, **caracterizado porque** comprende el compuesto vinil-tris(etilactato)silano.
5. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el o los restos  $\text{R}^4$  se seleccionan del grupo que está constituido por un resto metilo, un resto etilo, un resto propilo, un resto isopropilo, un resto butilo, un resto isobutilo, un resto sec-butilo, un resto terc-butilo, un resto alilo, un resto vinilo, un resto ciclopentilo, un resto ciclohexilo, un resto fenilo y un resto difenilo.
6. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el resto R se selecciona del grupo que está constituido por un resto metilo, un resto etilo, un resto propilo y un resto isopropilo.
7. Endurecedor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto con la fórmula general (II) se selecciona del grupo que está constituido por metil-tris(etilactato)silano, etil-tris(etilactato)-silano y tetra(etilactato)silano.
8. Uso de un endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 7 para el endurecimiento de una masa de caucho de silicona.
9. Composición, **caracterizada porque** comprende el endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 7 y un compuesto de organosilicona.
10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada porque** el compuesto de organosilicona es un compuesto de poliorganosiloxano con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxilo, en particular un polidialquilsiloxano con terminación de  $\alpha,\omega$ -dihidroxilo.
11. Composición según la reivindicación 9 o 10, **caracterizada porque** comprende del 40 % al 90 % en peso del compuesto de organosilicona y del 1 % al 15 % en peso del endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 9, 10 u 11 como agente de obturación, adhesivo o agente de revestimiento.
13. Procedimiento para la preparación de un endurecedor según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende una etapa en la que se hace reaccionar un compuesto de fórmula general  $\text{SiX}_3\text{R}^2$  (III) con tres equivalentes de lactato de alquilo (éster alquílico del ácido hidroxi propiónico), siendo el resto alquilo del lactato de alquilo un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con de 1 a 4 átomos de carbono y seleccionándose el resto  $\text{R}^2$  de un resto alqueno o alqueno de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido con respectivamente al menos dos átomos de carbono y seleccionándose el resto X del grupo que está constituido por un resto alcoxilo con al menos un átomo de carbono y un átomo de halógeno, en particular un átomo de cloro.