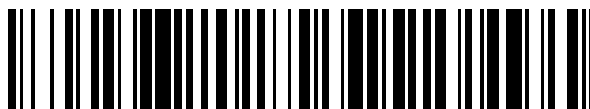


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 540**

51 Int. Cl.:

B29C 33/64 (2006.01)

C08G 77/385 (2006.01)

C08G 77/50 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2007** **E 07745552 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2029340**

54 Título: **Composición de liberación del molde de fluorosilicona**

30 Prioridad:

21.06.2006 US 815527 P

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

21.10.2014

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (50.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8323, JP y
DOW CORNING CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

ITAMI, YASUO;
MITSUHASHI, HISASHI;
MASUTANI, TETSUYA;
HUPFIELD, PETER C. y
KLEYER, DON LEE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 510 540 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 liberación del molde de fluorosilicona

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de fluorosilicona. Particularmente, se refiere a una composición de liberación del molde excelente en liberabilidad y en durabilidad de liberabilidad de molde, que contiene fluorosilicona que tiene un grupo fluoroalquilo de cadena corta.

10 **Antecedentes en la técnica**

Hasta la fecha, se han usado tanto fluorocompuestos como compuestos de silicona como agentes de liberación de molde para moldear diversos cauchos y resinas. Por ejemplo, como compuestos de silicona, se conocen aceites de silicona lineales, diversos aceites de silicona modificados, resinas de silicona y similares, y como fluorocompuestos, se conocen compuestos de ésteres de fosfato que contienen grupos perfluoroalquilo y similares. Además, el compuesto de silicona y el fluorocompuestos se pueden mezclar para mejorar la liberabilidad de molde (véanse los documentos de Patente JP-A-52-39587 y JP-A-52-42550).

Los fluorocompuestos usados convencionalmente son principalmente compuestos que tienen 8 o más átomos de carbono en la cadena de fluoroalquilo. Existe la preocupación reciente de que los fluorocompuestos que tienen al menos 8 átomos de carbono en la cadena de perfluoroalquilo son persistentes medioambientalmente debido a su dificultad de descomposición y elevada acumulación. Por lo tanto, se buscan fluorocompuestos que tengan una cadena corta de fluoroalquilo que tiene una baja persistencia medioambiental.

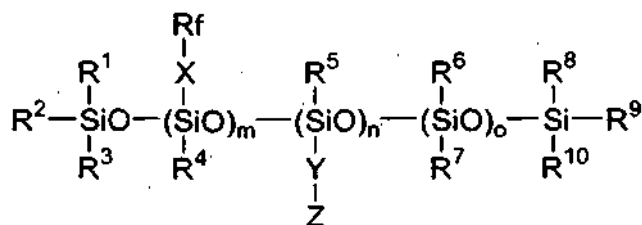
También se conocen compuestos de fluorosilicona que tienen tanto un resto de silicona como un resto de flúor en la molécula. El documento de Patente JP-A-08-319424 describe un compuesto de fluorosilicona que es un componente en una composición que forma una película de silicona curable que exhibe repulsión al agua y al aceite, pero el documento de Patente JP-A-08-319424 no describe el uso del compuesto de fluorosilicona solo o la liberabilidad de molde.

El documento de Patente JP-A-2000-26608 describe que un aceite de fluorosilicona que tiene una estructura diferente tiene liberabilidad de molde, pero el aceite de fluorosilicona tiene el problema de que los rendimientos del mismo no son suficientes.

35 **Divulgación de la invención**

La presente invención proporciona una solución a los problemas mencionados anteriormente al proporcionar una composición de liberación de molde de fluorosilicona con excelente liberabilidad de molde y durabilidad de liberabilidad de molde (liberabilidad de molde repetida).

Los presentes inventores han estudiado profundamente los problemas mencionados anteriormente y han descubierto posteriormente que un compuesto de fluorosilicona de la fórmula (I) que se menciona a continuación exhibe una liberabilidad de molde y una durabilidad de la misma excelentes para completar la presente invención.



donde

50 R^1 , R^2 y R^4 - R^9 son cada uno independientemente un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

R^3 y R^{10} son cada uno independientemente alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rf-X- , o Z-Y- ,

X e Y son cada uno individualmente un grupo orgánico divalente,

55 Rf es pentafluoroetilo,

Z es un grupo sililo que contiene un sitio hidrolizable,

m es 1-100,

5 n es 1-50, y

o es 0-200.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10

La presente invención proporciona una composición de liberación de molde que comprende un compuesto de fluorosilicona de fórmula (I). En el presente documento, una composición significa un producto individual o una mezcla de al menos dos productos.

15 R¹ a R¹⁰ son preferentemente un grupo alquilo C₁₋₂₀, más preferentemente C₁₋₁₂, sustituido o sin sustituir, o un grupo arilo C₆₋₂₀, más preferentemente C₆₋₁₂, sustituido o sin sustituir. El grupo alquilo puede estar sustituido con un átomo de hidrógeno tal como un átomo de cloro. El grupo arilo puede estar sustituido con un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o un grupo alquilo C₁₋₁₀ tal como un grupo metilo. Ejemplos de R¹ a R¹⁰ incluyen un grupo alquilo sin sustituir tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo hexilo y un grupo dodecilo; un grupo alquilo sustituido tal como un grupo clorometilo; un grupo arilo sin sustituir tal como un grupo fenilo y un grupo naftilo; un grupo arilo sustituido tal como un grupo 4-clorofenilo y un grupo 2-metilfenilo. Entre ellos, el grupo alquilo, particularmente el grupo alquilo sin sustituir, es preferente y el grupo metilo es más preferente.

20 Sin embargo, R³ y R¹⁰ pueden ser R_f-X- o Z-Y-, en los que X e Y son cada uno un grupo orgánico divalente igual o diferente, R_f es un grupo fluoroalquilo C₁₋₆, y Z es un grupo sililo que contiene un sitio hidrolizable.

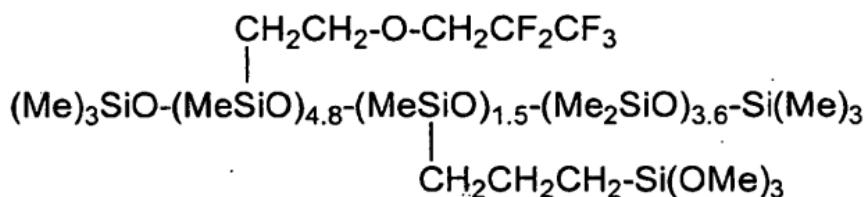
30 X e Y son preferentemente un grupo orgánico divalente C₁₋₂₀, más preferentemente C₁₋₁₂. Ejemplos del grupo orgánico divalente incluyen un grupo alquileo (preferentemente C₁₋₁₂) tal como un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo metiletileno, un grupo octileno y un grupo decileno; y un grupo alquilenoxialquileo (preferentemente C₂₋₁₂) tal como un grupo etilenoximetileno, un grupo propilenoximetileno, un grupo propilenoxietileno y un grupo etilenoxibutileno. Además, X puede ser un grupo alquilenamida (preferentemente C₁₋₁₂) tal como un grupo etilenamida, un grupo propilenamida y un grupo decilenamida. Preferentemente, X e Y son -(CH₂)_r- en la que r es un número entero de 2-20, particularmente 2-12.

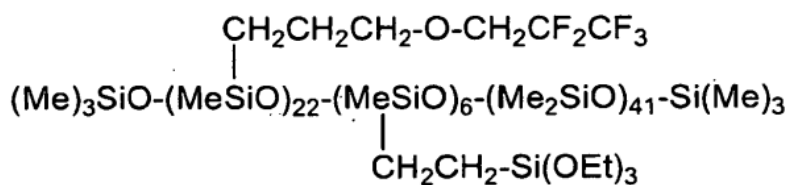
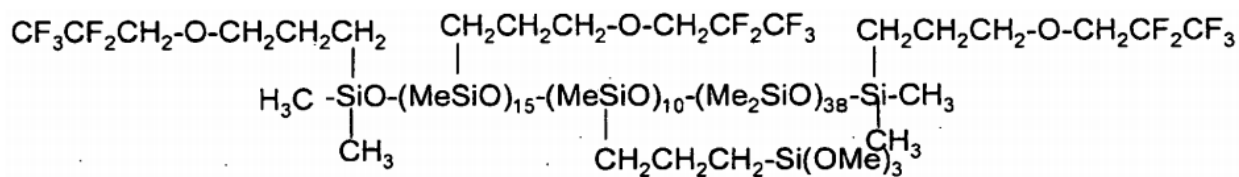
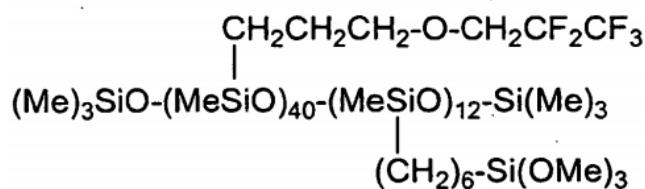
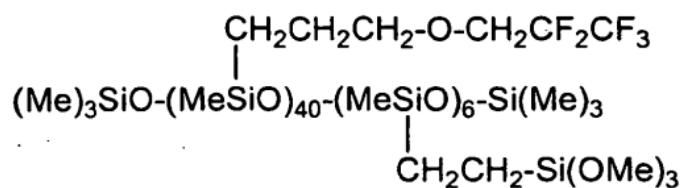
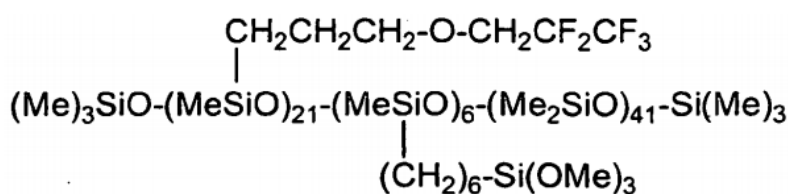
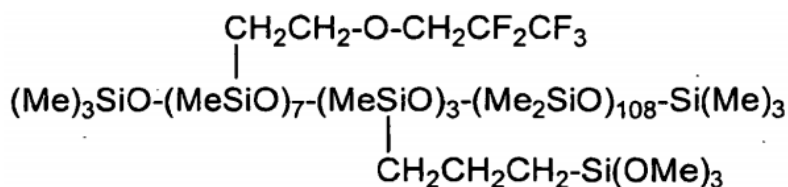
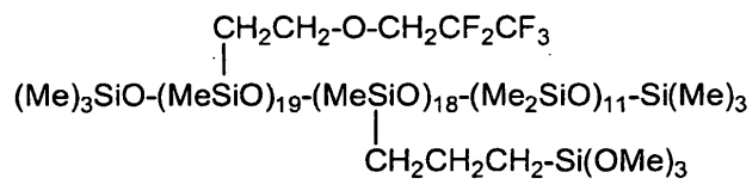
35 R_f es un grupo pentafluoroetilo.

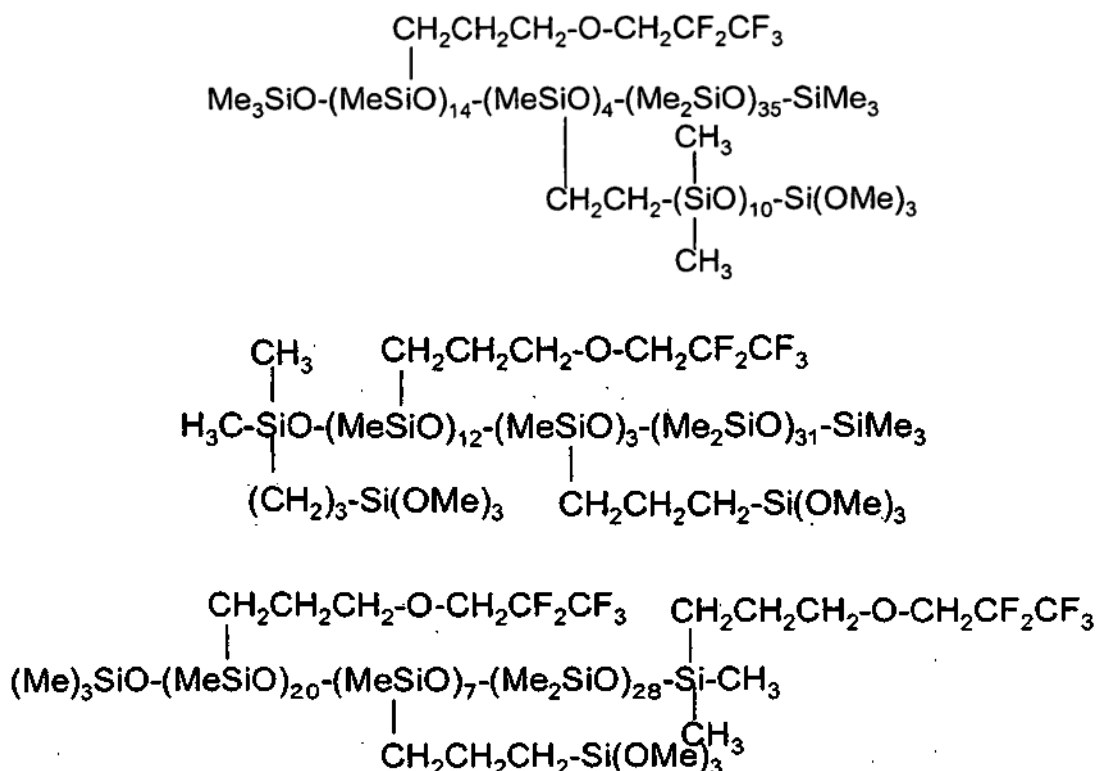
40 Z es un grupo sililo que contiene un sitio hidrolizable que puede tener 1-60 átomos de carbono. Z puede ser -Si(R¹¹)_q(X')_{3-q} (R¹¹ es alquilo C₁₋₂₀, preferentemente alquilo C₁₋₄, X' es un sitio hidrolizable, y q es 0, 1 o 2). Además, Z puede ser -(Si(R¹¹)₂O)_r-Si(R¹¹)_q(X')₃ (R¹¹ es alquilo C₁₋₂₀, preferentemente alquilo C₁₋₄, X' es un sitio hidrolizable, y r es 1-200). R¹¹ puede ser metilo, etilo, propilo, hexilo o dodecilo, y lo más preferentemente es metilo. Ejemplos de X' que es el sitio hidrolizable incluyen un halógeno tal como cloro y bromo; alcoxi (preferentemente alcoxi C₁₋₁₂) tal como metoxi, etoxi, propoxi, metoxietoxi y butoxi; un grupo aciloxi (preferentemente que tiene aciloxi C₁₋₁₂) tal como acetoxi, propioniloxi y benzoiloxi; un grupo alqueniloxi tal como isopropeniloxi y isobuteniloxi; un grupo iminoxima (que tiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono) tal como dimetil cetoxima, metiletil cetoxima, dietil cetoxima y ciclohexano oxima; un grupo amino sustituido (que tiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, y sustituido con al menos un grupo alquilo) tal como etilamino, dietilamino y dimetilamino; un grupo amida (que tiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono) tal como N-metilacetoamida y N-etilacetoamida; y un grupo aminoxi sustituido (que tiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, y sustituido con al menos un grupo alquilo, preferentemente alquilo C₁₋₄) tal como dimetil aminoxi y dietil aminoxi.

50 m es 1-100, n es 1-50, y o es 0-200. Preferentemente, m es 1-50, n es 3-20, y o es 0-100. Más preferentemente, m es 2-50, n es 3-20, y o es 1-100.

55 Los ejemplos de la fluorosilicona de fórmula (I) mencionada anteriormente incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

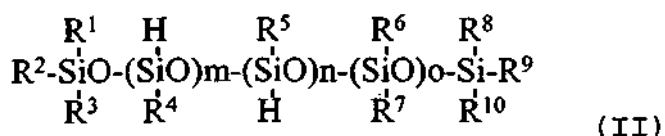






En el presente documento, Me significa un grupo metilo y Et significa un grupo etilo.

La fluorosilicona de fórmula (I) se puede preparar, por ejemplo, por reacción de adición de un compuesto que contiene Si-H de la fórmula (II) mencionada a continuación a un compuesto que tiene la fórmula: Rf-X"-CH=CH₂ o Z-Y'-CH=CH₂ (donde X" e Y' son cada uno un grupo divalente que tiene preferentemente 1-18 átomos de carbono, o un enlace directo, y Rf y Z son igual que se ha definido anteriormente) en presencia de un catalizador para una reacción de hidrosililación.



La composición de liberación de molde de fluorosilicona de la presente invención puede contener un catalizador acelerador del curado. Este catalizador es para acelerar la reacción de condensación por deshidratación de un grupo silanol. Ejemplos del catalizador acelerador del curado incluyen una sal metálica orgánica (que tiene preferentemente 1-30 átomos de carbono) tal como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo (butóxido de titanio), titanato de tetraisopropilo (isopropóxido de titanio), titanato de bis-(acetilacetoni)-diisopropilo, titanato de bis(acetoacetato de etilo)diisopropilo [bis(acetoacetato de etilo)diisopropóxido de titanio] y otros quelatos de titanio y circonio desvelados en el documento de Patente WO 200149774, un ácido (particularmente un ácido orgánico que tiene preferentemente 1-10 átomos de carbono) tal como ácido acético o ácido propiónico, y una sal de carboxilato.

La cantidad de adición del catalizador acelerador del curado es normalmente al menos 20 partes en peso, preferentemente 0,05-10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del compuesto de fluorosilicona.

La composición de liberación de molde de fluorosilicona de la presente invención se usa preferentemente en forma de una solución en un disolvente tal como un disolvente orgánico. El disolvente disuelve la composición de liberación de molde de fluorosilicona y se evapora para depositar el agente de liberación de molde de fluorosilicona. Ejemplos del disolvente incluyen un disolvente alifático tal como hexano, ciclohexano, heptano, octano, isooctano y gasolina industrial; un disolvente aromático tal como benceno, tolueno y xileno; un disolvente de éster tal como acetato de etilo y acetato de butilo; un disolvente alcohólico tal como alcohol isopropílico y etanol; un disolvente clorado tal como tricloroetileno, cloroformo y hexacloruro de m-xileno; un disolvente de cetona tal como acetona y metil etil cetona; un disolvente de éster tal como dietil éter, diisopropil éster y tetrahidrofurano; un disolvente fluorado tal como

HCFC-225, HFC-365, metil perfluorobutil éter y etil perfluorobutil éter; y un disolvente de silicona de bajo punto de ebullición (que puede ser como máximo 150 °C) tal como hexametildisiloxano y heptametiltrisiloxano.

La composición de liberación de molde de fluorosilicona de la presente invención puede estar en forma de un aerosol preparado llenando una solución del compuesto de fluorosilicona con un propelente tal como LPG.

La composición de liberación de molde de fluorosilicona de la presente invención se puede revestir mediante un procedimiento conocido habitualmente. Por ejemplo, se sumerge un molde en un líquido diluido de la composición de liberación de molde, se pulveriza con el líquido diluido o se reviste mediante una brocha con el líquido diluido, y a continuación se retira por evaporación al disolvente. Después de esto, el molde se calienta para hidrolizar y condensar el resto del grupo sililo de modo que se forme una película curada, mejorando de ese modo la durabilidad. El calentamiento se realiza preferentemente a 50-200 °C durante 10-60 minutos.

La composición de liberación de molde de fluorosilicona de la presente invención se puede usar en forma de una mezcla con otro componente de liberación de molde. Ejemplos del otro componente de liberación de molde incluyen una cera natural tal como una cera de carnaúba y una cera de abeja; una acera de síntesis tal como cera Fischer-Tropsch, una cera de polietileno y aceite de ricino endurecido; diversos aceites de silicona y resinas de silicona; un fluoroaceite tal como un aceite de CTFE y un aceite de PFPE; y una fluororesina tal como PTFE y PCTFE. La cantidad del otro componente de liberación de molde puede ser 1-1000 partes en peso, basado en 100 partes en peso del compuesto de fluorosilicona (I).

Los ejemplos de una materia prima para dar forma a un artículo liberado del molde en la presente invención incluyen poliuretano, un caucho de butilo, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de cloropreno, EPDM, NBR, ACM, un caucho de uretano, un caucho de silicona, un fluorocaucho, policarbonato, una resina epoxi, una resina fenólica, poliéster no saturado, melamina, FRP, PVC, ABS, EVA, y PP.

Los ejemplos de aplicaciones en la presente invención incluyen teclados, juntas tóricas, envases, cinturones, paneles y mangueras.

Ejemplos

En lo sucesivo el presente documento, la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos. En los Ejemplos, "partes" y "%" significan "partes en peso" y "% en peso", a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo de Síntesis 1

Un matraz de fondo redondo de 250 ml de 4 bocas se equipó con un agitador mecánico, termómetro/controlador de temperatura, manta calefactora, condensador de reflujo refrigerado con agua con un tubo de secado relleno con CaSO_4 y embudo de adición. Se añadió al matraz un siloxano, 49,97 g, de estructura promedio $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{38}-(\text{MeHSiO})_{26}-\text{SiMe}_3$ y se calentó a 80 °C antes de la adición de 48,58 g de $\text{F}_3\text{CCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ que contenía 17 mg de Pt en forma de un complejo con 1,2-divinitetrametildisiloxano. La adición gota a gota se completó en 28 minutos y siguió inmediatamente de la adición gota a gota de 28,62 g de aliltrimetoxisilano durante 7 minutos. Se retiró el exceso de olefina por calentamiento al vacío. Se obtuvo el compuesto 1.

Ejemplos de Síntesis 2-5

Los Compuestos 2-5 se produjeron con el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Síntesis 1 con la modificación del material o materiales de partida.

Ejemplos de Síntesis 7 y 8

El Compuesto Comparativo 1 que no tiene ningún resto A y el Compuesto Comparativo 2 que no tiene ningún resto B se produjeron con el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Síntesis 1 con la modificación del material o materiales de partida.

Ejemplo 1

Se realizó un ensayo de liberación de molde usando un total de nueve compuestos, es decir, los Compuestos 1-5 y los Compuestos Comparativos 1 y 2 preparados en los Ejemplos de Síntesis 1-7, y un agente de liberación de molde que contiene flúor disponible en el mercado, DAIFREE GF-6030 (fabricado por Daikin Industries Ltd.) (Compuesto Comparativo 3).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Método de ensayo>

- Una solución preparada por disolución de una composición de liberación de molde con HFC-365 hasta un contenido en sólidos de un 3 % en masa se reviste con una brocha sobre una cara de un molde de aluminio que tiene un diámetro de 7 cm y una profundidad de 3 cm, y se seca a temperatura ambiente (23 °C) durante una hora de modo que permanece una cantidad de componentes no volátiles de 0,2-0,3 mg/cm² sobre la superficie metálica. A continuación, se mezclan con agitación los líquidos A y B mencionados posteriormente para espumas de uretano semirrígidas, y se vierten inmediatamente en el molde de aluminio mencionado anteriormente. Los líquidos se curan a temperatura ambiente (23 °C) durante 10 minutos, y se desmoldea un artículo al que se ha dado forma mientras se mide la resistencia al pelado, que deriva de una resistencia de molde, mediante un medidor de tracción (SHIMADZU Autograph DSC-50M, fabricado por Shimadzu Corporation, velocidad de tracción; 25 mm/minuto). Los artículos se desmoldean continuamente usando el mismo molde, midiendo de ese modo el número de desmoldeados continuos (es decir, veces de liberación) hasta que la liberación se vuelve imposible.

15 <Composición de espuma de uretano semirrígida>

Líquido A

SUMIPHEN 3900	
(Poliol de Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.)	90 partes
Agua (agente de soplado)	1,6 partes
Trietanolamina (catalizador)	3 partes
Trietilamina (catalizador)	0,5 partes
KAOLIZER N° 1	
Agente para el control de espuma de Kao Corp.	0,5 partes

20 Líquido B

SUMIDUR 44V20	
(Poliisocianato, fabricado por Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.)	41,3 partes

Tabla 1

$\begin{array}{c} \text{A} \quad \quad \quad \text{B} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{Me})_3\text{SiO}-(\text{MeSiO})_x-(\text{MeSiO})_y-(\text{Me}_2\text{SiO})_z-\text{Si}(\text{Me})_3 \end{array}$							
	A	x	B	y	z	Resistencia a la tracción en el primer ensayo de liberación (g/cm ²)	Veces de liberación
Compuesto 1	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	21	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	5	38	19	9
Compuesto 2	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	28	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	8	35	22	8
Compuesto 3	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	28	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	7	0	27	9
Compuesto 4	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	30	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	7	86	18	9
Compuesto 5	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	30	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	10	27	18	8
Compuesto Comparativo 1	- (CH ₂) ₃ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	25	-	0	39	109	2
Compuesto Comparativo 2	-	0	- (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	7	65	76	1
Compuesto Comparativo 3						24	8

Ejemplo 2

Se añade un 1 % del catalizador mencionado posteriormente a los Compuestos 1 a 6 y los Compuestos Comparativos 1 a 3 usados en el Ejemplo 1 y, a continuación, igual que en el Ejemplo 1, se reviste la composición de liberación de molde en el molde y se seca a 150 °C durante 30 minutos.

El catalizador usado fue de dos tipos, es decir, titanato de tetraisopropilo (isopropóxido de titanio) y titanato de bis(acetoacetato de etilo)diisopropilo [bis(acetoacetato de etilo)diisopropóxido de titanio].

Después de que el material al que se dio forma se enfrió, se realizó el ensayo de liberación de molde de la espuma de uretano semirrígida como en el Ejemplo 1. Se midieron las veces de liberación continua para el mismo molde.

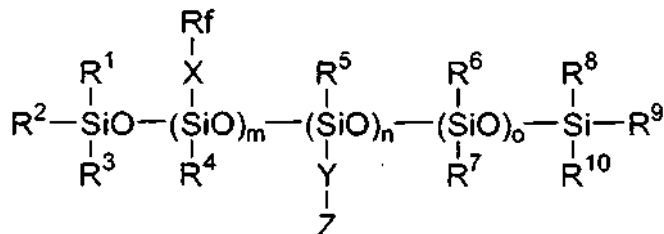
Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Veces de liberación		
	Sin catalizador	Isopropóxido de titanio	bis(Acetoacetato de etilo)diisopropóxido de titanio
Compuesto 1	9	13	13
Compuesto 2	10	14	14
Compuesto 3	8	13	14
Compuesto 4	9	13	13
Compuesto 5	9	14	14
Compuesto 6	8	12	13
Compuesto Comparativo 1	2	2	2
Compuesto Comparativo 2	1	2	2
Compuesto Comparativo 3	8	10	10

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fluorosilicona de fórmula (I):



donde

R^1 , R^2 y R^4 - R^9 son cada uno independientemente un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,
 R^3 y R^{10} son cada uno independientemente alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^f -X-, o Z-Y-,
 X e Y son cada uno individualmente un grupo orgánico divalente,
 R^f es pentafluoroetilo,
 Z es un grupo sililo que contiene un sitio hidrolizable,
 m es 1-100,
 n es 1-50, y
 o es 0-200.

2. El compuesto de fluorosilicona de la reivindicación 1, donde Z es $-Si(R^{11})_q(OR^{12})_{3-q}$ en el que R^{11} y R^{12} son cada uno individualmente alquilo C_{1-4} , y q es 0, 1 o 2.

3. El compuesto de fluorosilicona de la reivindicación 1 o 2, donde Y es $-(CH_2)_r-$ en el que r es un número entero de 2-20.

4. El compuesto de fluorosilicona de la reivindicación 1, donde m es 2-50, n es 3-20, y o es 1-100.

5. El compuesto de fluorosilicona de la reivindicación 1, donde X es un grupo alquilenoxialquilenilo.

6. Una composición de liberación de molde que comprende el compuesto de fluorosilicona de cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

7. La composición de liberación de molde de la reivindicación 6, que contiene además 0,05-10 partes en peso de un catalizador acelerador del curado por 100 partes en peso del compuesto de fluorosilicona (I).

8. La composición de liberación de molde de la reivindicación 6, que contiene además al menos uno seleccionado entre un aceite de silicona, una resina de silicona, una cera de síntesis, una cera natural, un fluoroaceite y una fluororesina en una cantidad de 0,1-99 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto de fluorosilicona (I).

9. Un agente de liberación de molde que comprende una solución de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 6-8 en un disolvente orgánico.

10. Un aerosol que comprende el agente de liberación de molde de la reivindicación 9 llenado con un propelente.