

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 107**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2005 E 05848930 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 1833884**

54 Título: **Composiciones curables de silicona que incorporan un sistema de detección fluorescente**

30 Prioridad:

**01.12.2004 US 632247 P**

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

**18.09.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LEVANDOSKI, MICHAEL P.;  
CHU, HSIEN-KUN y  
CORRAO, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 546 107 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**

Composiciones curables de silicona que incorporan un sistema de detección fluorescente

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones curables de silicona. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones curables de silicona que tienen una mejor profundidad de curado y que incorporan un sistema de detección con un agente fluorescente.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Se han desarrollado diversas composiciones de silicona que se pueden usar como sellantes, juntas, revestimientos de conformación, compuestos de encapsulación, encapsulantes, y similares. Entre las numerosas composiciones de silicona que se han creado, algunas dependen de que haya presente agua y/o humedad atmosférica sobre el sustrato al cual se aplica la composición para su curado. Aunque dichos sistemas de silicona de curado por humedad pueden proporcionar buenas propiedades físicas y un buen comportamiento cuando están completamente curados, adolecen de la desventaja de que el proceso de curado por humedad es relativamente lento.

20 En consecuencia, se han desarrollado composiciones de silicona que dependen de otros procesos de curado que son significativamente más rápidos que los que experimentan un proceso de curado por humedad. En particular, se han desarrollado siliconas fotocurables (por ejemplo, curables por rayos UV) que ofrecen una velocidad de curado rápida, muy superior a la siliconas de curado por humedad convencionales. Estas composiciones de silicona pueden incluir un fotoiniciador que proporciona un curado más rápido y más efectivo. También se han desarrollado composiciones de silicona que son tanto curables por humedad como fotocurables y proporcionan un curado rápido. Ejemplos de estas se describen en diversas patentes asignadas a Henkel Corporation, incluidas las patentes de Estados Unidos N° 5.663.269, 5.516.812, 5.498.642 y 5.348.986 de Chu et al.; 6.451.870 de DeCato et al.; 30 6.140.444 de Levandoski et al.; 4.528.081 de Lien et al.; y 4.699.802 de Nakos et al.

35 Además de la velocidad de curado, la profundidad de curado (PDC), a veces también denominada volumen de curado (VDC), es una característica importante para muchas aplicaciones. Las siliconas convencionales de fotocurado y/o de doble curado solo han demostrado una profundidad de curado limitada. Muchas composiciones de silicona, en particular composiciones fotocurables de silicona, son incapaces de un curado completo a profundidades superiores a 5-8 mm. Muchas aplicaciones, tales como el encapsulamiento y el relleno de huecos de componentes electrónicos requieren composiciones que se puedan curar eficazmente a profundidades o volúmenes relativamente grandes.

40 A pesar de que en general se sabe que para las siliconas de curado son útiles una variedad de diferentes fotoiniciadores, se sabe que solo un número limitado ha producido un incremento sustancial en la PDC. Uno de esos casos se desvela en la patente de Estados Unidos N° 6.627.672 de Lin et al., que desvela una composición fotocurable de silicona que contiene una premezcla que incluye un óxido de acilfosfina y al menos un vehículo polar. Esta patente también desvela una composición de silicona de doble curado mediante luz/humedad que incluye una 45 silicona curable mediante luz/humedad, una premezcla que incluye un primer fotoiniciador que comprende un óxido de acilfosfina, un segundo fotoiniciador diferente al primer fotoiniciador y al menos un disolvente polar.

50 Las composiciones polimerizables de silicona con frecuencia son claras o transparentes cuando se curan. En consecuencia, las composiciones curadas pueden ser difíciles de observar. Así por tanto, la presencia de la silicona o la calidad de la cubierta de aplicación es de difícil acceso y/o difícil de corregir.

55 En general se han incorporado diversos agentes a sistemas poliméricos para su detección. Se han incorporado agentes fluorescentes en composiciones curables para proporcionar un método no destructivo de inspección e identificación de películas curadas, y garantizar un revestimiento adecuado de las composiciones sobre un artículo. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.080.450 de Cantor desvela una formulación polimerizable de acrilato que contiene un agente fluorescente. Los colorantes y pigmentos también son agentes conocidos que se usan para proporcionar medios de identificación visibles para las resinas curables. No obstante, dichos agentes no son necesariamente útiles en resinas fotocurables debido a que dificultan la capacidad de la luz para iniciar la polimerización. Además, se sabe que los agentes fluorescentes reducen la profundidad de curado en composiciones 60 de fotocurado puesto que absorben la luz necesaria para la polimerización. Como consecuencia, no se han incluido agentes fluorescentes en las resinas fotocurables de silicona. Además, cabría esperar que las siliconas de fotocurado a gran profundidad se viesan particularmente perjudicadas por la incorporación de un agente fluorescente.

65 Por consiguiente, existe la necesidad de una silicona fotocurable que tenga una mejor PDC y que permita la detección del polímero curado mediante la incorporación de un agente fluorescente.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona composiciones curables de silicona que se pueden curar usando luz, humedad o una combinación de luz y humedad. Opcionalmente, también se puede usar calor, solo o además de la luz y/o la humedad, para acelerar o iniciar el curado de las composiciones. Las composiciones de la invención incluyen un agente de detección fluorescente y un sistema de curado, cuya combinación proporciona un producto curado que es fácilmente detectable debido a la fluorescencia y que tiene la capacidad de curar a grandes profundidades. De forma deseable, la composición polimérica de silicona es fotocurable tanto en condiciones de luz visible como ultravioleta (UV), y de forma ventajosa puede incluir grupos de curado por humedad para mejorar las opciones de curado y proporcionar alternativas de aplicación adicionales.

Tradicionalmente la PDC ha supuesto un reto con composiciones de fotocurado de silicona, principalmente debido a la dificultad a la hora de conseguir hacer penetrar la luz necesaria para el curado en toda la profundidad de la composición. El curado incompleto afecta a las propiedades de comportamiento y en general es poco deseable. La incorporación de un agente, tal como un agente fluorescente, que compite con el sistema de fotocurado, parece contrario a la convención puesto que cabría esperar que la capacidad para curar, y en particular para curar a profundidades aceptables a nivel comercial, se viese más perjudicada por la presencia del agente fluorescente. La presente invención supera esta dificultad mediante la incorporación adicional de un fotoiniciador sólido en combinación con un disolvente. Esta combinación proporciona una composición detectable de silicona que tiene la capacidad de fotocurarse completamente a grandes profundidades.

En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición curable de silicona que incluye: a) una resina fotocurable de silicona; b) un fotoiniciador sólido; c) un disolvente para el fotoiniciador sólido; y d) un colorante fluorescente.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un método de preparación de una composición fotocurable de silicona, que incluye: a) el suministro de una resina curable de silicona; y b) la mezcla de la resina curable de silicona con un sistema de curado que incluye i) un fotoiniciador sólido, ii) un disolvente para el fotoiniciador sólido, y iii) un colorante fluorescente.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere a una composición de silicona que incluye a) el producto de reacción de una resina fotocurable de silicona; b) un sistema de curado que incluye una premezcla de un fotoiniciador sólido y un disolvente para el fotoiniciador sólido; y un colorante fluorescente. De forma deseable, el disolvente puede ser un disolvente no polar como se describe posteriormente en el presente documento.

En otro aspecto, un método para la detección de la presencia de una composición de silicona que incluye el suministro de una composición de silicona de la invención sobre el sustrato; la exposición de la composición de silicona a una luz de la longitud de onda adecuada para activar una respuesta óptica por el agente fluorescente sin provocar la fotocurabilidad de la composición de silicona; y la observación de la posterior emisión presente como indicación de la presencia de la composición de silicona. La selección de la longitud de onda y la cantidad de tiempo de exposición a la luz se pueden seleccionar de manera que el agente fluorescente pueda absorber, reflejar o hacer que active de otro modo una respuesta óptica en forma de emisión fluorescente. En los casos en los que la composición aún no esté curada, esto permite al observador detectar, verificar y/o modificar la cobertura prevista de la composición sobre el sustrato.

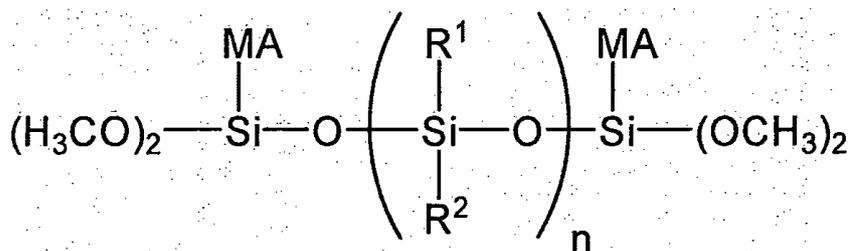
En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para la detección de la presencia de una composición de silicona que incluye el suministro de una composición de silicona de acuerdo con la presente invención; la exposición de la composición a una luz de longitud de onda suficiente para activar una respuesta óptica, tal como una emisión de color fluorescente por el agente fluorescente y la observación de la respuesta óptica para detectar la presencia de la composición de silicona.

Descripción detallada de la invención

Composiciones

El componente de resina de silicona de la presente invención puede ser cualquier polímero fotocurable de silicona adecuado que tenga un grupo de curado por radicales libres seleccionado entre metacriloxi, acriloxi, vinilo, y sus combinaciones.

De manera deseable, las siliconas son aquellas que tienen capacidad tanto de curado por humedad como de fotocurado. Dichas siliconas deseables pueden ajustarse a la fórmula:



en la que MA es un grupo metacriloxialquilo (tal como metacriloxipropilo), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y son grupos hidrocarbilo monovalentes que tienen hasta 10 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo halo o ciano sustituidos, y n se encuentra entre 1 y 1200.

En un aspecto, el polímero de silicona incluye un grupo de curado por humedad seleccionado entre uno o más de alcoxi, acetoxi, enoloxi, ariloxi, oxima, amino, N,N-dialquilamino, N,N-dialquilaminoxi, N-alquilamido, y sus combinaciones.

Por consiguiente, las composiciones de la presente invención también pueden incluir un catalizador de curado por humedad para mejorar o controlar adicionalmente la velocidad de curado. Ejemplos no limitantes de catalizadores de curado por humedad incluyen un compuesto metálico tal como titanio, estaño o circonio. Los catalizadores de humedad se emplean en una cantidad eficaz para el curado, que en general se encuentra entre el 0,05 aproximadamente y 5 % en peso aproximadamente y de forma deseable entre el 0,1 aproximadamente y el 2,5 % aproximadamente. Son deseables en particular el octoato de estaño, el titanato de tetraisopropoxi y el titanato de tetrabutoxi. La patente de Estados Unidos N° 4.111.890 enumera muchos otros catalizadores de curado por humedad que son útiles.

Aunque el componente curable de silicona se puede fabricar de diversas maneras, un método deseable es el que se describe en la patente '269.

El componente fotoiniciador sólido de la invención es un fotoiniciador de acilfosfina. El óxido de acilfosfina es un óxido de acilfosfina, un óxido de bisacilfosfina, tal como óxido de difenil(2,4,6-trimetoxibenzoil)fosfina, o una de sus combinaciones. En un aspecto deseable, el fotoiniciador sólido es óxido de difenil(2,4,6-trimetoxibenzoil)fosfina.

El fotoiniciador sólido se puede combinar con un segundo fotoiniciador diferente al fotoiniciador sólido. El segundo fotoiniciador puede ser un fotoiniciador de luz UV o visible y se puede seleccionar entre una variedad de fotoiniciadores conocidos que incluyen benzofenonas, acetofenonas, acetofenona sustituidas, benzoína y sus ésteres de alquilo, xantona, xantonas sustituidas, iniciadores de peroxiéster de canforoquinona, iniciadores de peroxiéster del ácido 9-fluoreno carboxílico, alquil tioxantonas tales como isopropil tioxantona, y sus combinaciones.

Fotoiniciadores específicos útiles como segundo fotoiniciador incluyen 2,2-dietoxiacetofenona, bencildimetil cetal, 2,2-dietoxi-1,2-difeniletanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil cetona, α,α-dimetoxi-α-hidroxi acetofenona, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, 3,6-bis(2-metil-2-morfolino-propanonil)-9-butil-carbazol, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 2-clorotioxantona, 4-clorotioxantona, 2-isopropil tioxantona, 4-isopropil tioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etilbencenometanamino, metildietanolamina, trietanolamina, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-n-butoxietilo y sus combinaciones. De forma deseable, el segundo fotoiniciador es 2,2-dietoxiacetofenona.

El componente disolvente de la presente invención sirve para promover la compatibilidad del fotoiniciador sólido con el componente de resina de silicona. Los óxidos de fosfina, por ejemplo, con frecuencia no son solubles o miscibles con siliconas y en consecuencia generalmente no son útiles en dichas composiciones. En composiciones de silicona que tienen presentes un gran número de grupos que contienen metacrilo, se incrementa la solubilidad y/o miscibilidad, pero en esos casos, solo para cantidades relativamente bajas de óxido de fosfina. Muchas composiciones de silicona disponibles en el mercado no tienen un contenido de metacrilo suficiente como parte de su estructura polimérica para permitir una compatibilidad suficiente con el óxido de fosfina para proporcionar un producto viable a nivel comercial. El disolvente se puede seleccionar entre una amplia variedad de disolventes, y puede ser no reactivo o reactivo con la silicona curable. En un aspecto de la invención, el disolvente es no polar, tal como un silano, un fotoiniciador líquido, o una de sus combinaciones. Por ejemplo, una clase de disolvente no polar deseable es la de fotoiniciadores UV líquidos, tales como N,N-dietoxiacetofenona, o silanos tales como viniltrimetoxisilano.

Otros disolventes útiles para los fotoiniciadores sólidos incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N° 6.627.672 B1 de Lin et al. Los disolventes en la patente '672 se describen como disolventes polares.

El disolvente está presente en una cantidad suficiente para hacer compatible el óxido de fosfina, solo o en combinación con un segundo fotoiniciador, con la silicona reactiva, es decir, completamente o de forma sustancial completamente miscible en una composición homogénea estable.

5 La combinación de fotoiniciadores en un disolvente o dispersión se añade de forma deseable como premezcla a la silicona reactiva para promover la uniformidad y miscibilidad de la composición resultante. Por consiguiente, en otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición curable de silicona que incluye una silicona curable, un sistema de curado que incluye un fotoiniciador sólido disuelto o disperso en un fotoiniciador líquido, y un agente fluorescente en el que el polímero de silicona curable, el fotoiniciador sólido, el fotoiniciador líquido y el agente fluorescente son como se describen en el presente documento.

15 De forma ventajosa, las composiciones de la presente invención son capaces de una PDC de hasta 50 mm (milímetros) aproximadamente. De forma más deseable, el intervalo de la PDC es de hasta 30 mm aproximadamente. Se ha comprobado que son particularmente útiles PDC de 13 mm a 50 mm y que se adaptan a muchas aplicaciones. La formulación se curará a mayores profundidades cuando se expone a una luz de curado de mayor intensidad o durante un período más prolongado. Las formulaciones se pueden curar con luz usando diversos equipos. Por ejemplo, es útil el empleo de una lámpara de arco de mercurio, bombillas de haluro metálico, de fusión H, de fusión D o de fusión V que emiten luz de alta intensidad en las regiones de luz UVA, UVB, UVC y el visible. Ejemplos de longitudes de onda de luz UV útiles pueden oscilar entre 200 nm y 400 nm, mientras que ejemplos de longitudes de onda de luz visible útiles pueden oscilar entre 400 nm y 500 nm. Las propiedades de curado por luz típicas se pueden generar, por ejemplo, a una intensidad de 700 mW/cm<sup>2</sup> durante un período de 60 segundos aproximadamente, como se mide a 365 nm para fuentes de luz UV o a 405 nm para fuentes de luz visible. La selección de las condiciones de curado puede variar. El tiempo y la intensidad así como la longitud de onda seleccionada pueden variar con la composición seleccionada, la profundidad y el tipo de aplicación. En general son prácticas intensidades de 20 a 180 mW/cm<sup>2</sup> aproximadamente, así como duraciones del tiempo de curado de 5 segundos a varios minutos.

25 Las cantidades de los componentes pueden variar dependiendo de la aplicación deseada. En general, la cantidad de fotoiniciador sólido puede estar en el intervalo del 0,01 % aproximadamente al 1,0 % en peso aproximadamente de la composición total. El disolvente no polar puede estar presente en un intervalo del 0,5 aproximadamente al 40 % en peso aproximadamente de la composición total, de forma deseable del 0,5 % aproximadamente al 25 % en peso aproximadamente de la composición total, incluso de forma más deseable del 0,5 % aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente de la composición total.

35 En las composiciones de la presente invención también se pueden incluir fotoiniciadores de luz visible. Los fotoiniciadores de luz visible incluyen iniciadores de peroxiéster de canforoquinona, iniciadores de peroxiéster del ácido 9-fluoreno carboxílico y alquil tioantonas, tales como isopropil tioantona.

40 Las composiciones de la presente invención incorporan un agente fluorescente o colorante, que emite un brillo cuando se expone a una luz de la longitud de onda adecuada. Para los fines de esta invención, el término "colorante" y "agente" se usan indistintamente. El colorante fluorescente puede ser cualquier colorante fluorescente adecuado conocido por los expertos en la materia. Debido a que dichos colorantes fluorescentes y óxidos de fosfina con frecuencia absorben luz, es decir, luz UV, en regiones de longitud de onda similares, cabría esperar que la presencia de un colorante fluorescente afectase de forma perjudicial a la profundidad de curado de las composiciones que contienen un fotoiniciador de óxido de fosfina. No obstante, se comprobó que no era el caso. Un colorante fluorescente útil está comercializado por Natmar Services Company con el nombre comercial "Scanning Compound #5"®. Otros agentes fluorescentes útiles incluyen Uvitex OB de Ciba Geigy y Keyfluor White CM de Keystone. Aunque son útiles otros colorantes fluorescentes, tales como fluorescente amarillo LX 9740 de Pylam Products y otros, son menos deseables debido a que añaden color a los productos, que en la mayoría de los casos reduce la profundidad de curado. Cuando la profundidad de curado tiene menos importancia, se pueden usar otros colorantes que opcionalmente se activan en espectros de longitud de onda útiles.

50 El colorante fluorescente puede estar presente en cantidades suficientes para permitir la detección. De forma deseable, el colorante se incorpora en cantidades del 0,002 % aproximadamente al 0,02 % en peso aproximadamente de la composición total. De forma más deseable, el colorante está presente en cantidades del 0,003 % aproximadamente al 0,01 % aproximadamente.

60 A las composiciones de la presente invención se le pueden añadir una variedad de componentes adicionales útiles, tales como agentes de relleno, agentes de reticulación, promotores de la adhesión, modificadores reológicos, plastificantes, iniciadores, catalizadores, y sus combinaciones. Estos aditivos pueden estar presentes en cantidades adecuadas para desempeñar su fin previsto.

#### Métodos

65 La presente invención también se refiere a métodos de preparación y uso de las composiciones de la invención. Las composiciones de la invención se prestan a una variedad de usos, incluyendo, pero no limitado a su uso como:

juntas, en particular juntas de curado *in situ*, compuestos de encapsulación, encapsulantes, revestimientos y sellantes, además de cualquiera de los demás usos indicados anteriormente.

5 En un aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de una composición fotocurable que incluye a) el suministro de un polímero curable de silicona; y b) la mezcla del polímero curable de silicona con (i) un sistema de curado que comprende un fotoiniciador líquido y un fotoiniciador sólido soluble en el mismo; y (ii) un colorante fluorescente.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de uso de una composición de la invención para unir y/o sellar juntos dos sustratos, que supone: a) la aplicación de la composición a al menos una de las superficies de los dos sustratos; b) el acoplamiento de las superficies del sustrato en relación limítrofe para formar un ensamblaje; c) la exposición de la composición a condiciones de curado; y d) el mantenimiento de la relación limítrofe durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se cure.

15 **EJEMPLOS**

Las composiciones descritas a continuación en las Tablas I, II, III, IV y V son representativas de las composiciones de la invención a menos que estén marcadas con un \*. Las composiciones marcadas con un \* son composiciones comparativas.

20

TABLA 1

Componente	% en peso					
	COMPOSICIÓN					
	A	B	C	D	E	F
Polidimetilsiloxano terminado con metacriloxipropil diacetoxi (PDMS)	92,0	92,0	87,5	93,35	92,9	93,4
PDMS metilo terminal	0	0	5,0	0	0	0
Sílice pirógena	4,0	4,0	4,4	4,0	5,0	4,0
Reticulantes adicionales: Metil-triacetoxisilano, Etil-triacetoxisilano y/o di-(t-butoxi) diacetoxisilano	2,75	3,0	2,0	15	15	15
Dilaurato de dibutilestaño	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1
Componentes sólidos						
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenil fosfina	0,15	0,05	0,015	0,1	0,1	0,1
Colorante fluorescente	0,004	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005
Vehículos líquidos						
2,2-dietoxiacetofenona	0,996	0,847	0,982	0,996	0	0,996
2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	0	0	0	0	0,395	0,395
Profundidad de curado (70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos, fuente de luz de arco de mercurio medida a 365 nm)	≥41 mm	≥41 mm	≥41 mm	50,5 mm	34,3 mm	40,1 mm

25 Excepto para la composición F, las composiciones A-L son composiciones UV-visible/acetoxi de la presente invención que son útiles en particular como compuestos de encapsulamiento o sellado auto-nivelantes, encapsulantes, revestimientos o como adhesivos. Las composiciones A, B, C y D muestran que la profundidad de curado aún se mantiene a niveles diferentes del fotoiniciador de óxido de fosfina. Las composiciones D, E y F

muestran cómo se ve afectada la profundidad de curado al usar diferentes fotoiniciadores líquidos, con o sin agente fluorescente. Las composiciones G y H muestran la diferencia relativa en la profundidad de curado por el tipo de óxido de fosfina utilizado. Las composiciones I, J, K y L muestran el efecto de usar diferentes vehículos líquidos. Las composiciones J y K muestran la relación de que más agente fluorescente reduce la propiedad de profundidad de curado.

Las composiciones M-Q son ejemplos de composiciones UV-visible/acetoxi de la presente invención que son particularmente útiles como medio para adhesivos de alta resistencia en la unión, encapsulamiento, formación de juntas o como sellantes. Las composiciones M y N son semiauto-nivelantes, con o sin catalizador de curado por humedad. La composición M se pelaría más rápido en este ejemplo, llevando 10 minutos frente a los 60 minutos para la composición N. Las composiciones O, P, Q y R son composiciones no fluidas típicas que tienen altas resistencias en crudo después del curado por luz. Las composiciones Q y R muestran la diferencia entre la incorporación de agente fluorescente. En comparación, las formulaciones O y P usan más de un agente de relleno de diferente tamaño pero aun así tienen mejores profundidades de curado, incluso aunque incorporen el agente fluorescente.

Las composiciones T-V son ejemplos de composiciones de curado UV-visible/alcoxi o neutras de la presente invención que son particularmente útiles como compuestos de encapsulamiento auto-nivelantes, encapsulantes o adhesivos de revestimiento. Las composiciones S y T muestran la diferencia en la profundidad de curado al usar diferentes fotoiniciadores de óxido de fosfina, con o sin disolventes polares y agente fluorescente. Las composiciones U y V muestran mejoras adicionales en la profundidad de curado al utilizar diferentes sistemas poliméricos reactivos.

Excepto para la composición Y, las composiciones W-DD son ejemplos de composiciones de curado UV-visible/alcoxi o neutras de la presente invención que son particularmente útiles como medio para adhesivos de alta resistencia en la unión, encapsulamiento, formación de juntas o como sellantes. Las composiciones W, X e Y son composiciones auto-nivelantes que se curan igualmente bien al utilizar diferencias en vehículos líquidos, polímeros reactivos y con y sin agente fluorescente. Las composiciones AA, BB, CC y DD son composiciones no fluidas que muestran algunas de las posibles variaciones y sus efectos sobre la profundidad de curado.

TABLA II.

Componente	% en peso					
	COMPOSICIÓN					
	G	H	I	J	K	L
Polidimetilsiloxano terminado con metacriloxipropil diacetoxi (PDMS)	86,0	86,0	92,65	91,5	91,5	90,5
PDMS metilo terminal	5,0	5,0		0	0	0
Sílice pirógena	6,0	6,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Reticulantes adicionales: Metil-triacetoxisilano, Etil-triacetoxisilano y/o di-(t-butoxi) diacetoxisilano	2,0	2,0	1,0	2,75	2,75	2,75
Dilaurato de dibutilestaño	0,08	0,08	0,05	0,1	0,1	0,1
Componentes sólidos						
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil) -fenil fosfina	0	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15
Óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina	0,12	0	0	0	0	0
Colorante fluorescente	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004
Vehículos líquidos						
2,2-dietoxiacetofenona	0,796	0,796	0,15	1,496	1,494	1,496
Viniltrimetoxisilano	0	0	1,996	0	0	0
Acrilato de isobornilo	0	0	0	0	0	1,0
Profundidad de curado (70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos, fuente de luz de arco de mercurio medida a 365 nm)	26,4 mm	36,6 mm	≥41 mm	39,3 mm	36,2 mm	40,3 mm

TABLA III.

Componente	% en peso					
	COMPOSICIÓN					
	M	N	O	P	Q	R *
Polidimetilsiloxano terminado con metacriloxipropil diacetoxi (PDMS)	85,51	87,46	77,01	77,0	79,0	73,1
PDMS metilo terminal	0	0	0	0	0	6,0
Sílice pirógena	11,0	9,0	20,0	20,0	18,0	18,0
Reticulantes adicionales: Metil-triacetoxisilano, Etil-triacetoxisilano y/o di-(t-butoxi) di-acetoxisilano	2,5	2,6	2,0	2,0	2,0	2,0
Dilaurato de dibutilestaño	0,05	0	0,07	0,1	0,1	0,1
<b>Componentes sólidos</b>						
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil) -fenil fosfina	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,1
Colorante fluorescente	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0
<b>Vehículos líquidos</b>						
2,2-dietoxiacetofenona	0,817	0,817	0,797	0,777	0,776	0,7
Profundidad de curado (70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos, fuente de luz de arco de mercurio medida a 365 nm)	25,0 mm	21,4 mm	23,5 mm	23,7 mm	14,7 mm	15,7 mm

TABLA IV.

Componente	% en peso					
	COMPOSICIÓN					
	S *	T	U	V	W	X
Polidimetilsiloxano terminado con 3-metacriloxipropil diacetoxi (PDMS)	68,25	75,25	91,95	0	88,0	0
Polidimetilsiloxano terminado con 3-metacriloximetil diacetoxi (PDMS)	0	0	0	92,25	0	87,25
PDMS vinil dimetoxi terminal	16,0	16,0	0	0	0	0
Sílice pirógena	4,0	4,0	4,0	4,0	8,0	8,0
Dilaurato de dibutylestaño	0	0	0	0	0,1	0
Carboxilato de alquilestaño	0,4	0,4	0,4	0,1	0	0,1
Componentes sólidos						
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil) -fenil fosfina	0	0,1	0,15	0,15	0,1	0,15
Óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina	0,1	0	0	0	0	0
Colorante fluorescente	0	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004
Vehículos líquidos						
Acrilato de isobornilo	4,0	0	0	0	0	0
N,N-dimetil acrilamida	2,0	0	0	0	0	0
Acrilato de octilo/decilo	1,0	0	0	0	0	0
2,2-dietoxiacetofenona	0,75	0,746	0,996	0,996	0	0,996
Metacriloxipropil-trimetoxisilano	1,0	1,0	0	0	0	0
Metacriloximetil-trimetoxisilano	0	0	0	0	0	1,0
2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	0	0	0	0	0,4	0
Viniltrimetoxisilano	2,5	2,5	2,5	2,5	3,395	2,5
Profundidad de curado (70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos, fuente de luz de arco de mercurio medida a 365 nm)	16,5 mm	25,5 mm	≥41 mm	≥41 mm	32,0 mm	30,0 mm

TABLA V.

5

Componente	% en peso					
	COMPOSICIÓN					
	Y *	Z	AA	BB	CC	D D
Polidimetilsiloxano terminado con 3-metacriloxipropil diacetoxi (PDMS)	85,9	0	0	0	70,396	0
Polidimetilsiloxano terminado con 3-metacriloximetil diacetoxi (PDMS)	0	78,2	74,56	72,69	0	70,596
Sílice pirógena	10,0	19,6	20,78	23,0	25,0	25,0
Titanato de tatraisopropoxi	0	0	0	0,15	0	0
Carboxilato de alquilestaño	0,1	0,11	0,16	0	0,3	0,1
Componentes sólidos						
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil) -fenil fosfina	0,1	0,13	0,16	0,15	0,1	0,1
Colorante fluorescente	0	0,003	0,004	0,01	0,004	0,00

						4
Vehículos líquidos						
2,2-dietoxiacetofenona	0	0,757	1,036	0	0	0
Metacriloxipropil-trimetoxisilano	1,0	0	0	0	0	0
Metacriloximetil-trimetoxisilano	0	1,2	0,95	0	0	0
2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	0,4	0	0	0	0,2	0,2
Viniltrimetoxisilano	2,5	0	2,35	4,0	4,0	4,0
Profundidad de curado (70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos, fuente de luz de arco de mercurio medida a 365 nm)	34,5 mm	30,0 mm	25,0 mm	24,0 mm	22,8 mm	27,4 mm

Cada una de las composiciones en las Tablas I-V se preparó de la forma siguiente. En primer lugar los agentes de relleno de refuerzo se mezclaron en el polímero reactivo a una temperatura controlada, entre 30 °C y 110 °C dependiendo de la necesidad de secar el agente de relleno. La mezcla se realiza durante 30 minutos a 2 horas usando alta cizalladura y vacío para dispersar adecuadamente el agente de relleno. Las composiciones de las Tablas I, II y III a continuación se protegieron terminalmente usando un metacriloxipropil-triacetoxisilano para producir el polidimetilsiloxano (PDMS) reactivo, mientras que las composiciones de las Tablas IV y V se iniciaron con el PDMS reactivo adecuado, antes de la mezcla. A continuación las composiciones se enfriaron a una temperatura entre 25 °C y 40 °C antes de añadir los otros componentes líquidos y sólidos.

A continuación, se preparó por separado una premezcla que incluye el óxido de fosfina/agente fluorescente al combinar el componente sólido con uno o más de los componentes de vehículos líquidos en nitrógeno, mezclando durante 20 a 60 minutos aproximadamente usando calor hasta 50 °C.

La premezcla respectiva y los componentes líquidos restantes y el catalizador de humedad, mostrados en la Tabla I a V se añadieron a continuación a la mezcla de silicona formada previamente y se mezclaron durante un tiempo suficiente, 30 minutos aproximadamente, al vacío para proporcionar una mezcla uniforme.

A continuación las composiciones se curaron usando una lámpara de arco de mercurio durante 60 segundos a 70 mW/cm<sup>2</sup> (medido a una longitud de onda de 365 nm). El resultado de la profundidad de curado para cada una de las composiciones se indica junto con las formulaciones de las Tablas I a V. Se usó una copa de plástico opaca que tiene una profundidad máxima de 41 mm para todas las muestras, excepto para la composición D, en la que se usó un contenedor opaco más profundo. Tal y como indican los datos, las composiciones proporcionan profundidades de curado de un espesor de 15 mm a más de 50 mm en estas condiciones.

Cada una de las composiciones también se puede curar mediante otras fuentes de luz como se muestra en los datos de profundidad de curado generados sobre la composición A en la Tabla VI. La composición A se expuso a diferentes fuentes de luz UV y visible (arco de mercurio, bombillas de haluro metálico, fusión D, fusión H y fusión V) a intensidades e intervalos de tiempo diferentes. Como se muestra, se comprobó que las composiciones también se pueden curar igual de bien mediante luz visible (por ejemplo, longitud de onda superior a 400 nm aproximadamente). Además, el incremento del tiempo de exposición sigue mejorando la profundidad de curado de las composiciones, mientras que las composiciones de la técnica anterior alcanzarían una profundidad de curado máxima mucho antes.

Tabla VI.

Fuente de luz (lámpara)	70 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos	70 mW/cm <sup>2</sup> durante 180 segundos	180 mW/cm <sup>2</sup> durante 30 segundos	180 mW/cm <sup>2</sup> durante 60 segundos
Fuentes de luz UV				
Arco de mercurio	≥41 mm	-	≥41 mm	-
Fusión D	29 mm	-	31 mm	≥41 mm
Fusión H	37 mm	-	-	-
Fuentes de luz visible				
Fusión V	21 mm	-	-	-
Haluros metálicos (visible solamente)	26,3 mm	> 41 mm	-	-

35

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición curable de silicona que comprende:

- 5 (a) una resina fotocurable de silicona que comprende un grupo de curado por radicales libres seleccionado entre acriloxi, metacriloxi, vinilo y sus combinaciones;  
 (b) un fotoiniciador sólido seleccionado del grupo constituido por óxido de bisacilfosfina, óxido de acilfosfina y sus combinaciones;  
 10 (c) un disolvente para el fotoiniciador sólido; y  
 (d) un colorante fluorescente.

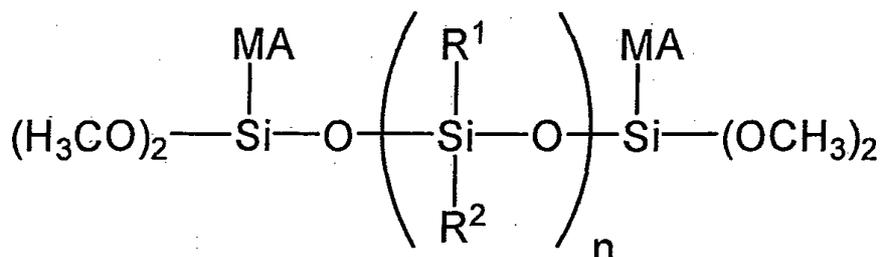
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el disolvente es no polar y está seleccionado entre un silano, un fotoiniciador líquido y sus combinaciones.

15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador sólido se combina con un segundo fotoiniciador diferente al fotoiniciador sólido, en el que el segundo fotoiniciador está seleccionado entre fotoiniciadores UV, fotoiniciadores de luz visible y sus combinaciones.

20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador sólido está seleccionado entre óxidos de bisacilfosfina.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero de silicona comprende un grupo de curado por humedad seleccionado entre alcoxi, acetoxi, enoloxi, ariloxi, oxima, amino, N,N-dialquilamino, N,N-dialquilaminoxi, N-alquilamido, y sus combinaciones.

25 6. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina fotocurable de silicona tiene la siguiente estructura:



30 en la que MA es un grupo metacriloxialquilo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y son grupos hidrocarbilo monovalentes que tienen hasta 10 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo halo o ciano sustituidos, y n se encuentra entre 1 y 1200.

7. La composición de la reivindicación 1, que además incluye un catalizador de curado por humedad.

35 8. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición comprende un sistema de curado que incluye el fotoiniciador sólido disuelto o disperso en un fotoiniciador líquido.

9. La composición de la reivindicación 1 que comprende:

40 una premezcla que comprende un primer fotoiniciador que comprende un miembro seleccionado del grupo constituido por un óxido de bisacilfosfina, óxido de acilfosfina y sus combinaciones, y un segundo fotoiniciador diferente del primero, y al menos un disolvente no polar.

45 10. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición es una composición de silicona de doble curado por luz/humedad que tiene una profundidad de curado mejorada que comprende

- (a) un componente de silicona curable por luz-humedad que comprende un grupo de curado por radicales libres seleccionado entre acriloxi, metacriloxi, vinilo y sus combinaciones;  
 (b) una premezcla de un fotoiniciador seleccionado del grupo constituido por óxido de bisacilfosfina, óxido de acilfosfina y sus combinaciones en un vehículo disolvente;  
 50 (c) un colorante fluorescente; y  
 (d) un catalizador de curado por humedad.

11. Un método de preparación de una composición fotocurable de silicona de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

55

- 5
- (a) el suministro de una resina fotocurable de silicona que comprende un grupo de curado por radicales libres seleccionado entre acriloxi, metacriloxi, vinilo y sus combinaciones; y
  - (b) la mezcla del polímero curable de silicona con un fotoiniciador sólido seleccionado del grupo constituido por óxido de bisacilfosfina, óxido de acilfosfina y sus combinaciones, un disolvente para el fotoiniciador sólido, y un colorante fluorescente
12. Una composición que comprende el producto de reacción de la composición de la reivindicación 1.
- 10
13. Un método para detectar la presencia de una composición de silicona que comprende:
- 15
- el suministro de una composición de silicona de acuerdo con la reivindicación 1;
  - la iluminación con una luz de la longitud de onda adecuada para permitir la absorción por el agente fluorescente; y
  - la observación de la emisión fluorescente posterior como indicación de la presencia de la composición de silicona.
14. Un método para usar la composición de la reivindicación 1 para unir y/o sellar juntos dos sustratos, que comprende las etapas de:
- 20
- (a) la aplicación de la composición a al menos una de las superficies de los dos sustratos;
  - (b) el acoplamiento de las superficies del sustrato en relación limítrofe para formar un ensamblaje;
  - (c) la exposición de la composición a condiciones de curado; y
  - (d) el mantenimiento de la relación limítrofe durante un tiempo suficiente para permitir que la composición se cure.
- 25
15. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una profundidad de curado de 15 mm a 50 mm.