(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 608 885**

(51) Int. CI.:

C07F 7/18 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)
C08G 77/02 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2006 PCT/US2006/044888**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07064514**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2006 E 06838055 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 1954702**

(54) Título: **Composiciones de silicona de curado por radiación**

(30) Prioridad:

29.11.2005 US 740364 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CHU, HSIEN-KUN;
LIM, THOMAS FAY-OY y
LEVANDOSKI, MICHAEL P.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 de silicona de curado por radiación

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que incluyen compuestos que presentan protección terminal con silanos que contienen grupos de curado por radiación. Además, la invención se refiere a un método para preparar dichos compuestos. En particular, los grupos de curado por radiación se unen al silano por medio de un enlace metileno.

Breve descripción de la tecnología relacionada

El caucho de silicona y las composiciones líquidas existen en diversas formas caracterizadas por su diferente química de curado, viscosidad, tipo de polímero y pureza. Se pueden formular en sistemas de una parte o dos partes, y se puede someter una composición particular de silicona a estudio técnico para que sea apta para curado por medio de más de un mecanismo.

Los mecanismos de curado de humedad, curato térmico, curado por foto-iniciación se usan, entre otros medios, para iniciar el curado, por ejemplo, reticulación de siliconas reactivas. Estos mecanismos se basan bien en reacciones de condensación, en las que la humedad hidroliza determinados grupos sobre la cadena principal de silicona, o reacciones de adición que se pueden iniciar por medio de una forma de energía, tal como radiación electromagnética o calor. En determinadas composiciones de silicona, se puede usar una combinación de dichos mecanismos de curado para lograr los resultados deseados.

Por ejemplo, se pueden curar poliorganosiloxanos reactivos por medio de calor en presencia de un peróxido. Alternativamente, estos siloxanos reactivos también se pueden curar por calor en presencia de compuestos que contienen hidruro de silicona (--SiH) y un catalizador de hidrosililación metálico, tal como un catalizador de organo-platino.

Se conocen las siliconas de curado por radiación que tienen grupos funcionales metacriloxi. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4.675.346 (Lin) va destinada a composiciones de silicona aptas para curado UV que incluyen al menos 50 % de un tipo específico de resina de silicona, al menos un 10 % de una carga de sílice pirógena y un fotoiniciador, y sus composiciones curadas.

El documento WO 2004/037868 A1 divulga composiciones de silicona de curado por foto/humedad y rápido por humedad y métodos para su preparación. Las composiciones se preparan a partir de silanol y agentes de protección de silano. Los agentes de protección tienen un carbono-alfa unido al átomo de silicio así como también tres grupos hidrolizables sobre el silicio. El carbono-alfa unido al átomo de silicio puede ser parte de un grupo funcional de acriloxi y metacriloxi.

El documento DE 102 19 734 A1 D2 divulga un organosiloxano funcionalizado con grupos de (met)acriloxialquilsilano específicos y métodos para su preparación. Los organosiloxanos pueden comprender grupos (met)acriloxialquilsilano dentro de la cadena polimérica.

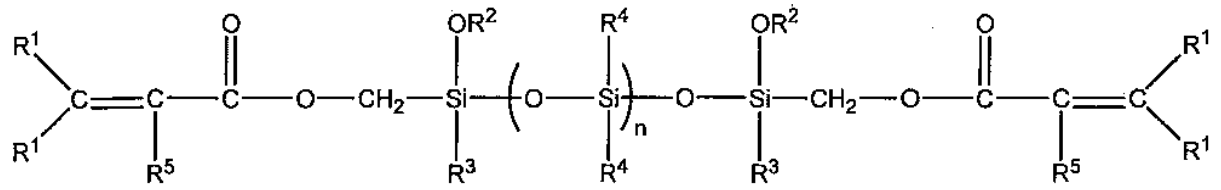
Otras composiciones conocidas de silicona de curado por radiación incluyen los divulgados en la patente británica N.º 1.323.869 [composición para la preparación de placas de impresión que consisten en un organosiloxano que contiene un grupo funcional de (met)acrilato, un fotosensibilizador y un disolvente, que cura una película dura]; las patente de Estados Unidos Nos. 4.201.808 (Culley) y 4.348.454 (Eckberg) (composiciones de un organopolisiloxano que tienen una media de al menos un grupo acriloxi y/o metacriloxi por molécula; un agente de reticulación de poliacrililo de bajo peso molecular; y un fotosensibilizador, presentadas como apropiadas para revestimientos desprendibles y aptos para curado tras exposición a radiación UV); y la patente británica Nº. 2.039.287 (composición para revestimientos protectores sobre papel preparada a partir de la reacción de metacriloxipropiltrimetoxisilano y poliorganosiloxanos con terminación de hidroxilo de bajo peso molecular).

No obstante, los métodos existentes para preparar siliconas susceptibles de curado por radiación son costosos. Además, estos procesos pueden tener como resultado sub-productos no deseados, tales como ácidos y similares, que pueden ser difíciles de retirar.

Por consiguiente, es necesario un método simple y no costosos para preparar siliconas susceptibles de curado por radiación.

Sumario de la invención

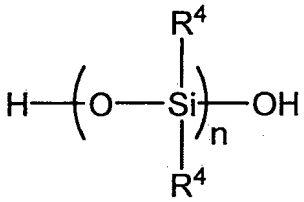
En un aspecto, la presente invención proporciona composiciones que incluyen un compuesto de Fórmula (I):



Fórmula (I)

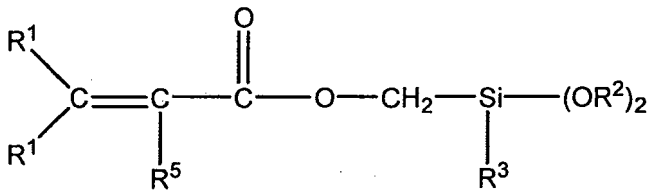
En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de una composición, incluyendo el método las etapas de mezclar:

a) un siloxano de Fórmula (II):



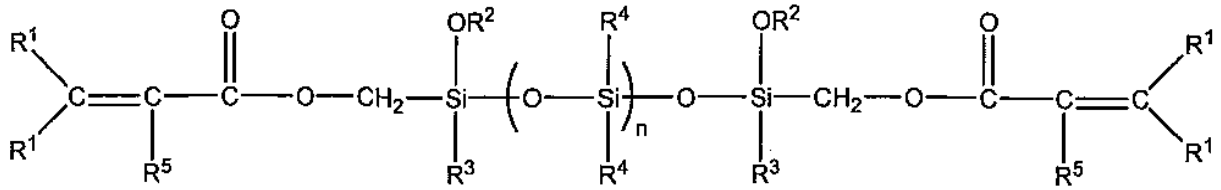
Fórmula (II); y

b) un compuesto de Fórmula (III);



Fórmula (III)

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición, incluyendo la composición un compuesto de Fórmula (I):



Fórmula (I)

que comprende las etapas de

a) proporcionar la composición;

b) aplicar la composición sobre un sustrato; y

c) exponer la composición a condiciones apropiadas para curar la composición.

En cada una de las representaciones anteriores, los sustituyentes, cuando existen, se definen como se muestra a continuación:

R^1 en cada aparición puede ser igual o diferente y está seleccionado entre el grupo de H y alquilo C_1 a C_4;
R^2 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^3 en cada aparición es metilo;
R^4 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^5 en cada aparición puede ser igual o diferente y está seleccionado entre el grupo de H y alquilo C_1 a C_4; y n es de 1 a 1.200.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona composiciones de silicona de curado por radiación, y métodos para su preparación.

Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que la expresión "radical de hidrocarburo" haga referencia a un radical que está principalmente formado por átomos de hidrógeno y carbono. De este modo, la expresión engloba grupos alifáticos tales como grupos alquilo, alquenilo y alquinilo; grupos aromáticos tales como fenilo; y grupos alicíclicos tales como cicloalquilo y cicloalquenilo. Los radicales de hidrocarburo de la invención pueden incluir heteroátomos en el sentido de que los heteroátomos no detraigan de la naturaleza de hidrocarburo de los grupos. Por consiguiente, los grupos de hidrocarburo puede incluir dichos grupos de funcionalidad tales como éteres, alcóxidos, carbonilos, ésteres, grupos amino, grupos ciano, sulfuros, sulfatos, sulfóxidos, sulfonas y siilfonas.

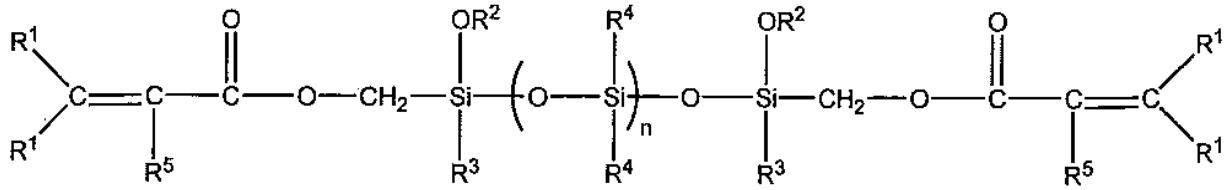
El hidrocarburo, y los radicales alquilo y fenilo de la presente invención pueden estar sustituidos de forma opcional. Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que "opcionalmente sustituido" signifique que uno o más hidrógenos de un grupo puede estar sustituidos por un número correspondiente de sustituyentes seleccionados entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, halo, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, haloarilo, hidroxi, alcoxi, alqueniloxi, alquiniloxi, ariloxi, carboxi, benciloxi, haloalcoxi, haloalqueniloxi, haloalquiniloxi, haloariloxi, nitro, nitroalquilo, nitroalquenilo, nitroalquinilo, nitroarilo, nitroheterociclilo, azido, amino, alquilamino, alquenilamino, alquinilamino, arilamino, benzilamino, acilo, aquenilacilo, alquinilacilo, arilacilo, acilamino, aciloxi, aldehído, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilamino, arilsulfonilamino, alquilsulfoniloxi, arilsulfoniloxi, heterociclilo, heterocicloxi, heterociclilamino, halotetericiclilo, alquilsulfenilo, arilsulfenilo, carboalcoxi, carboariloxi, mercapto, alquiltio, ariltio, aciltio y similares.

Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que los términos "halo" y "halógeno" sean sinónimos, y se pretende que ambos incluyan cloro, flúor, bromo y yodo.

Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que el término "(met)acriloxi" haga referencia a grupos tanto acriloxi como metacriloxi.

Tal y como se usa en la presente memoria, se pretende que los términos "silicona" y "siloxano" sean sinónimos e intercambiables uno con otro.

En un aspecto, la presente invención va destinada a composiciones de curado por radiación que contienen compuestos de los cuales la Fórmula (I) es representativa:



Fórmula (I)

R^1 en cada aparición puede ser igual o diferente y está seleccionado entre el grupo de H y alquilo C_1 a C_4. R^1 engloba los sustituyentes presentes en el carbono exterior del doble enlace del grupo (met)acriloxi que establece protección terminal a las composiciones de la invención. De manera deseable, R^1 es H.

R^2 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C1 a C10. Las composiciones de la invención también pueden experimentar ampliación de cadena. El sustituyente R2, en combinación con el oxígeno al cual está unido, forma un grupo hidrolizable, que proporciona a las composiciones de la presente invención su capacidad de experimentar ampliación de cadena. Normalmente, la ampliación de cadena tiene lugar a través de la exposición de las composiciones de la invención a la humedad. Cuando se expone a la humedad, el silano que porta

un grupo hidrolizable sobre un compuesto de Fórmula (I) puede experimentar condensación con dicho silano sobre otro compuesto de Fórmula (I). Esto generalmente tiene como resultado que la composición se vuelve más viscosa. De este modo, un aspecto adicional de la invención se refiere al polímero con cadena ampliada formado por medio de la reacción de las composiciones de la invención tras exposición a la humedad. Los grupos hidrolizables apropiados incluyen grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi; grupos aciloxi tales como acetoxi; grupos ariloxi tales como fenoxi; grupos oximinoxi tales como metilcetoiminoxi; grupos enoxi tales como isopropenoxi; y grupos alcoxialquilo tales como $CH_3OCH_2CH_2$- Los grupos más grandes tales como propoxi y butoxi son más lentos para reaccionar que los grupos pequeños tales como metoxi y etoxi. La velocidad a la cual las composiciones de la presente invención experimentan ampliación de cadena se puede adaptar escogiendo el grupo apropiado para el sustituyente R^2. De manera ventajosa, R^2 es metilo.

R^3 en cada aparición es metilo.

R^4 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10}. Ventajosamente, R^4 es un alquilo C_1 a C_4. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales, R^4, de manera deseable, es metilo, debido a la amplia disponibilidad del material de partida de polidimetilsiloxano que se usa ventajosamente en la síntesis de las composiciones de la invención. En otro aspecto deseable, R^4 también puede ser fenilo.

R^5 en cada aparición puede ser igual o diferente y está seleccionado entre el grupo de H y alquilo C_1 a C_4. R^5 engloba el sustituyente en el interior del doble enlace del grupo (met)acriloxi que ejerce la protección terminal de las composiciones de la invención. De manera deseable, R^5 es H o metilo. De manera más deseable, R^5 es metilo.

Los pesos moleculares de la silicona pueden variar y se pueden escoger para adaptar las características del producto final. El número de unidades de repetición, n, puede variar para lograr peso moleculares específicos, viscosidades y otras propiedades físicas y químicas. Generalmente, n es un número entero de manera que la viscosidad es de 25 cps a 2.500.000 cps a 25 ºC, tal como cuando n es de 1 a 1.200 y de manera deseable de 10 a 1.000. Los ejemplos de pesos moleculares útiles de los polialcoxisilanos incluyen pesos moleculares de 500 a 50.000 unidades de masa atómica. Ventajosamente, el peso molecular medio de la silicona es de 10.000 a 8.000 unidades de masa atómica.

El grupo aciloxi al cual se unen los sustituyentes R^1 y R^5 proporciona a las composiciones de la invención su capacidad para experimentar curado por radiación. Por consiguiente, la presente invención también se refiere al producto de reacción de radiación y a composiciones que incluyen los compuestos de Fórmula (I).

Se puede emplear un número de fotoiniciadores como parte de la presente invención. Cualquier tipo de fotoiniciador de radicales libres conocido que favorezca la reticulación se puede usar en la presente invención. Los fotoiniciadores mejoran la rapidez del proceso de curado cuando las composiciones aptas para fotocurado, en su totalidad, se exponen a radiación electromagnética.

Los ejemplos no limitantes de fotoiniciadores de UV que son útiles en las composiciones de la invención incluyen benzoínas, benzofenona, dialcoxi-benzofenonas, cetona de Michler (4,4´-bis(dimetilamino)benzofenona) y dietoxiacetofenona, que es un ejemplo de fotoiniciador soluble en silicona.

Los ejemplos de fotoiniciadores apropiados para su uso en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, fotoiniciadores disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals, con los nombres comerciales de "IRGACURE" y "DAROCUR", específicamente "IRGACURE" 184 (1-hidroxiciclohexil fenil cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona), 369 (2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morflinofenil)-1-butanona), 500 (la combinación de 1-hidroxi ciclohexil fenil cetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona), 1700 (la combinación de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil fenil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona) y 819 óxido de [bis(2,4,6-trimetil benzoil)fenil fosfina] y "DAROCUR" 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propan-1-ona) y 4265 (la combinación de óxido 2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona); y los fotoiniciadores de luz [azul] visible, dl-alcanforquinona y "IRGACURE" 784DC. Por supuesto, también se pueden emplear combinaciones de estos materiales.

Otros fotoiniciadores útiles en la presente memoria incluyen piruvatos de alquilo, tales como piruvatos de metilo, etilo, propilo y butilo, y piruvatos de arilo, tales como fenilo, bencilo y sus derivados sustituidos de manera apropiada. Los fotoiniciadores particularmente bien apropiados para su uso en la presente memoria incluyen fotoiniciadores ultravioleta, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenoxi acetofenona (por ejemplo, "IRGACURE" 651) y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (por ejemplo, "DAROCUR" 1173), óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil)fenil fosfina (por ejemplo, "IRGACURE 819) y la combinación de fotoiniciador visible/ultravioleta de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilffenil)pentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, "IRGACURE" 1700) así como también el fotoiniciador visible bis(.eta.sup.5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio (por ejemplo, "IRGACURE" 784DC).

La cantidad de fotoiniciador usado en la composición normalmente está dentro del intervalo de entre un 0,1 % a un 10 % de la composición, y de manera deseable de un 2 % a un 5 % en peso de la composición. Dependiendo de las

características del fotoiniciador particular, no obstante, las cantidades fuera de este intervalo se pueden emplear sin apartarse de la invención con tal de que se lleve a cabo la función de iniciar la polimerización de manera eficaz y rápida de los grupos aptos para fotocurado.

La radiación que cura las composiciones de la invención puede incluir luz UV y/o visible. Para la radiación de luz visible, se pueden emplear dispositivos de generación de luz basada en diodo de emisión de luz (LED). Dichos dispositivos incluyen al menos un LED acoplado a un suministro eléctrico, proporcionando el dispositivo un rendimiento de luz elevado a las composiciones objeto de curado.

Los ejemplos de fuentes de luz que pueden proporcionar luz tanto UV como visible incluyen lámparas de arco. Se pueden emplear lámparas de arco convencionales tales como lámparas de arco cortas de mercurio. Se pueden usar los conjuntos de lámpara de curado UV, que pueden incluir lámparas de arco, tales como las divulgadas en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.520.663 de Holmes et al. y 6.881.964 de Holmes, cuyos contenidos se incorporan por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Un ejemplo de conjunto de lámpara comercialmente disponible útil para curado de luz UV y/o visible es "ZETA 7420" (disponible en Henkel Corporation, Rocky Hill, CT). La "Zeta 7420" incluye un filtro de vidrio para reducir las emisiones de lámpara de longitud de onda corta y media. El conjunto puede emitir en la región verde y azul visible.

Se puede incluir una diversidad de componentes útiles adicionales en las presentes composiciones de la invención. Por ejemplo, se puede añadir silanos condensables para facilitar la ampliación de cadena, y en determinados casos pueden llevar a cabo la reticulación. Dichos silanos condensables incluyen alcoxi silanos, acetoxi silanos, enoxi silano, oximino silanos, amino silanos y sus combinaciones. Otros silanos apropiados incluyen vinil trimetoxi silano, viniltrimetoxisilano, viniltriisopropenoxisilano y alfa silfanos funcionalizados. Por consiguiente, un aspecto adicional de la invención se refiere al polímero reticulado formado por medio de reacción de las composiciones de la invención tras exposición a la humedad. Los silanos condensables pueden estar presentes en cantidades de un 0,5 % a un 10 % en peso de la composición. Un intervalo más deseable sería de un 0,5-5,0 %.

Opcionalmente, las cargas se pueden incluir en las composiciones de la presente invención. Generalmente, se puede usar cualquier carga mineral, carbonácea, vidrio o cerámica, incluyendo, pero sin limitación: sílice pirógena, arcilla; sales metálicas de carbonatos; sulfatos; fosfatos; negro de carbono; óxidos metálicos; dióxido de titanio; óxido férricos; óxido de aluminio; óxido de cinc; cuarzo; silicato de circonio; yeso; nitruro de silicio; nitruro de boro; zeolita; vidrio; polvo de plástico; y sus combinaciones. La carga puede estar presente en la composición en cualquier concentración apropiada en la composición de silicona apta para curado. Generalmente, concentraciones de un 5 % a un 80 % en peso de la composición resultan suficientes. No obstante, un intervalo más deseable sería un 20-60 %. De manera deseable, no se deberían añadir cargas en cantidades tales que la transmisión de las ondas electromagnéticas necesarias para el curado por radiación fuera incapaz de iniciar la polimerización.

Entre las cargas más deseables están las sílices de refuerzo. La sílice puede ser sílice pirógena, que pueden estar sin tratar (hidrófila) o tratada con un adyuvante para convertirla en hidrófoba. La sílice pirógena debería estar presente en una cantidad de al menos de un 5 % en peso de la composición con el fin de obtener cualquier efecto de refuerzo sustancial. Aunque los niveles óptimos de sílice varían dependiendo de las características de la sílice particular, generalmente, se ha observado que los efectos tixotrópicos de la sílice producen composiciones de viscosidad elevada, de forma no práctica, antes de alcanzar el efecto máximo de refuerzo. Las sílice hidrófobas tienden a mostrar proporciones tixotrópicas bajas y, por tanto, se pueden incluir cantidades elevadas en una composición de consistencia deseada. Para escoger el nivel de sílice, por tanto, se debe equilibrar el refuerzo deseado y las viscosidades prácticas. Una sílice pirógena particularmente deseable es R8200 de Degussa®.

En algunas realizaciones de la presente invención, puede resultar deseable incorporar una carga seca. Por ejemplo, una composición de pre-mezcla apta para curado por humedad puede incluir el polímero reactivo de Fórmula I y al menos una carga seca. Dichas cargas secas generalmente tienen un contenido de agua menor que un 0,5 % en peso de la composición. De manera deseable, dichas composiciones están sustancialmente libres de humedad añadida, evitando de este modo el curado prematuro o espesado del poliorganosiloxano reactivo. Las composiciones de pre-mezcla también pueden incluir silanos reactivos adicionales, promotores de adhesión o sus combinaciones.

Los promotores de adhesión también se pueden incluir en las composiciones aptas para curado por humedad. Un promotor de adhesión puede actuar para mejorar el carácter adhesivo de la composición apta para curado por humedad para un sustrato específico (es decir, metal, vidrio, plásticos, cerámica y sus mezclas). Se puede emplear cualquier promotor de adhesión apropiado para dicha finalidad, dependiendo de los elementos de sustrato específicos empleados en una aplicación concreta. Diversos compuestos de organosilano, en particular alcoxisilanos amino-funcionales, pueden resultar deseables.

Los promotores de adhesión de organosilano apropiados incluyen, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, 1,3,5-tris(trimetilsililpropill)isocianurato, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-

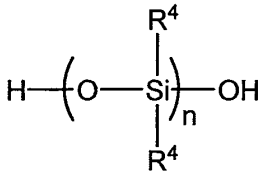
glicidoxipropiletildimetoxisilano, 2-glicidoxietiltrimetoxisilano, 2-cianoetiltrimetoxisilano, 3-cianopropiltrietoxisilano, isocianatopropiltrietoxisilano, isocianatopropiltrimetoxisilano y sus combinaciones.

Los promotores de adhesión, cuando están presentes, se pueden usar en cantidades de un 0,1 % a un 10 % en peso de la composición. De manera deseable, el promotor de adhesión está presente de un 0,2 % a un 2,0 % en peso de la composición.

Las composiciones también pueden incluir cualesquiera aditivos opcionales, tales como pigmentos o colorantes, plastificantes, agentes tixotrópicos, neutralizadores de alcohol, estabilizadores, anti-oxidantes, retardadores de llama, estabilizadores-UV, biocidas, fungicidas, agentes de estabilización térmica, aditivos reológicos, adherentes y similares o sus combinaciones. Estos aditivos deberían estar presentes en cantidades apropiadas para llevar a cabo su fin pretendido.

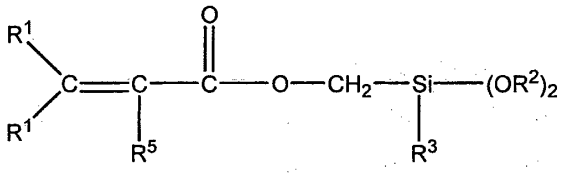
La presente invención también proporciona un método de preparación de las composiciones que incluyen un compuesto de Fórmula (I). Un enfoque para preparar el compuesto de Fórmula (I) incluye las etapas de mezclar:

a) un siloxano de Fórmula (I):



Fórmula (II)

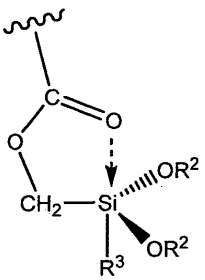
b) un compuesto de Fórmula (III):



Fórmula (III)

en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y n son como se ha descrito con anterioridad. Por medio de este método, el silanol de Fórmula (II) se somete a protección terminal con el compuesto de Fórmula (III) por medio de una reacción de condensación. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a composiciones que incluyen el producto de reacción obtenido por medio de este método.

En las reacciones de condensación de los silanoles con silanos que portan los grupos hidrolizables, la reactividad de los silanos es directamente proporcional al número de grupos hidrolizables unidos al silicio, presumiblemente debido a la capacidad de extracción de electrones de los grupos hidrolizables normales tales como grupos alcoxi y acetoxi. Cuantos más grupos hidrolizables existan en un silicio de silano, más susceptible es el silano a la sustitución nucleófila. Por ejemplo, la condensación de silanoles con tetra- o triacetoxisilanos tiene lugar de forma instantánea, pero la condensación con deacetoxi- o monoacetoxisilanos es de un orden de magnitud inferior. Se piensa que la facilidad con la que tiene lugar la protección terminal en la preparación de compuestos de Fórmula (I) se debe a la presencia del grupo metileno que une el sustituyente de metacriloxi con el silicio. El grupo metileno puede permitir un silano pentacoordinado, en el que los electrones procedentes de un oxígeno de metacriloxi están coordinados al silicio, como se muestra en la representación siguiente:

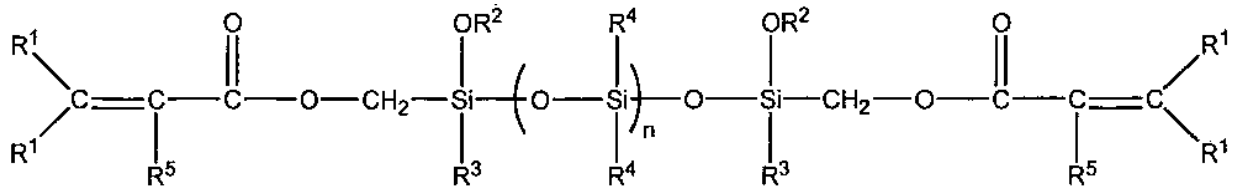


Se piensa que la coordinación de los electrones al silicio mejora la reactividad de los grupos hidrolizables sobre el silicio.

De manera deseable, la reacción de protección terminal tiene lugar en presencia de un catalizador, que normalmente se produce por medio de adición de un componente básico a la mezcla de reacción. Los componentes básicos tales como compuestos de organo-litio son particularmente apropiados para producir el catalizador usado para la reacción de protección terminal. Los ejemplos de compuestos de organo-litio apropiados incluyen, pero sin limitarse a: metil-litio; n-butil litio; sec-butil litio; t-butil litio; n-hexil litio; 2-etilhexil litio; n-octil litio; fenil litio; vinil litio; fenilacetiluro de litio; acetiluro de litio (trimetilsililo); dimetilamida de litio; dietilamida de litio; diisopropilamida de litio; diclohexilamida de litio; siloxanolato de litio; y sus combinaciones. Otros catalizadores conocidos por los expertos en la técnica pueden ser útiles en la formación de poliorganosiloxanos reactivos de la presente invención, pero los formados a partir de adición de los componentes de organo-litio se prefieren debido a las ventajas asociadas a ellos, como se describe en las patentes de Estados Unidos 5.300.608, 5.498.642, 5.516.812 y 5.663.269 (concedida a Henkel Corporation), que se incorporan en su totalidad por referencia en la presente memoria.

La reacción puede tener lugar opcionalmente en presencia de estabilizadores tales como dietilhidroxilamina.

También se proporciona por medio de la presente invención el uso de composiciones que incluyen un compuesto de Fórmula (I):



Fórmula (I)

incluyendo las etapas de:

a) proporcionar la composición;

b) aplicar la composición sobre un sustrato; y

c) exponer la composición a condiciones apropiadas para curar la composición,

en la que las composiciones que incluyen un compuesto de Fórmula (I) son como se ha comentado con anterioridad.

Las composiciones de la invención se pueden usar, por ejemplo, para sellar o unir sustratos, tales como, pero sin limitación, juntas. En las aplicaciones de juntas, la composición apta para curado por humedad se puede aplicar sobre uno de los sustratos que forman parte de la junta, se puede curar al menos parcialmente, y después se puede unir a un segundo sustrato para formar un conjunto de junta. Dichas aplicaciones de junta incluyen, por ejemplo, juntas de formación in situ. Por ejemplo, las composiciones se pueden aplicar a un sustrato y se pueden someter a condiciones de curado. Las composiciones se pueden usar para sellar juntos sustratos mediante aplicación de la composición a al menos una de las dos superficies del sustrato, acoplando las superficies del sustrato con una relación de ensamblado para forma un conjunto, y exponer la composición a la humedad para llevar a cabo el curado. Los sustratos se deberían mantener en relación de ensamblado durante un tiempo suficiente para llevar a cabo el curado.

Ejemplos

Ejemplo Sintético 1

Se mezclaron 200 g de fluido de silanol con 2200 cps con metacriloximetilmetildimetoxisilano (7,12 g) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. Se introdujo agua desionizada (0,216 g) por medio de una jeringa. Se introdujo butillitio (0,10 ml de 1:6 M en solución de hexano) por medio de una jeringa. Se calentó la mezcla con agitación vigorosa hasta 50 ºC. Después, se añadió dietilhidroxiamina (0,11 g) a la mezcla en agitación por medio de una jeringa. Después se calentó la mezcla a 70 ºC con separación a vacío durante una hora para retirar el subproducto de metanol.

Se encontró que la viscosidad del fluido resultante fue de 4.300 cps.

Se mezcló una muestra de 40 g de este fluido con 0,60 g de dietoxiacetofenona. Después, se colocó la mezcla dentro de dos placas de vidrio con una separación de 75 mm y se irradió durante un minuto por lado con una luz UV de 70 mW/cm^2 generada por una lámpara de mercurio de media presión. La formación se curó hasta obtener un caucho transparente con una dureza medida por medio de un durómetro Shore OO de 65.

Ejemplo Sintético 2

Se mezclaron 150 g de fluido de silanol con 2000 cps con 3,00 g de metacriloximetilmetildimetoxisilano en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. Se introdujo butillitio (0,10 ml en 1,6 M en solución de hexano) por medio de una jeringa. Se calentó la mezcla con agitación vigorosa hasta 60 ºC durante 2 horas seguido de separación a vacío a 60 ºC durante 1 hora para retirar el subproducto de metanol.

Se encontró que la viscosidad del fluido resultante fue de 6.000 cps.

Se mezcló una muestra de 40 g de este fluido con 0,60 g de dietoxiacetofenona. Después, se colocó la mezcla dentro de dos placas de vidrio con una separación de 75 mm y se irradió durante un minuto por lado con una luz UV de 70 mW/cm^2 generada por una lámpara de mercurio de media presión. La formulación se curó hasta obtener un caucho transparente con una dureza medida por medio de un durómetro Shore OO de 65.

Ejemplo Sintético 3

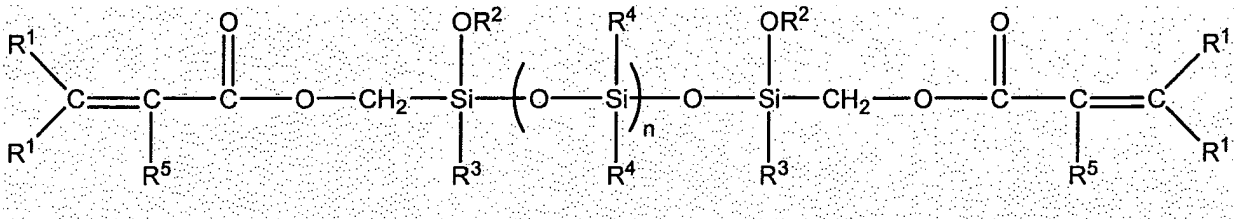
Se mezclaron 160 g de fluido de silanol con 5000 cps con 2,04 g de metacriloximetilmetildimetoxisilano en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. Se introdujo butillitio (0,10 ml en 1,6 M en solución de hexano) por medio de una jeringa. Se calentó la mezcla con agitación vigorosa hasta 60 ºC durante 2 horas seguido de separación a vacío a 60 ºC durante 1 hora.

Se encontró que la viscosidad del fluido resultante fue de 16.400 cps.

Se mezcló una muestra de 40 g de este fluido con 0,60 g de dietoxiacetofenona. Después, se colocó la mezcla dentro de dos placas de vidrio con una separación de 75 mm y se irradió durante un minuto por lado con una luz UV de 70 mW/cm^2 generada por una lámpara de mercurio de media presión. La formulación se curó hasta obtener un caucho transparente con una dureza medida por medio de un durómetro Shore OO de 52.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un compuesto de Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

R^1 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4;
R^2 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^3 en cada aparición es metilo;
R^4 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^5 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4; y
n es de 1 a 1.200.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que
R^2 es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C_1 a C_4 y fenilo;
R^3 es metilo; y
R^4 es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en metilo y fenilo.

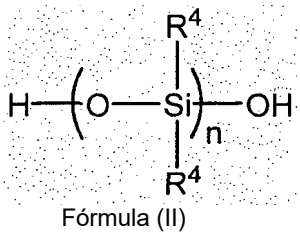
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, que además comprende una carga.

4. La composición de la reivindicación 1 a 3, que además comprende un catalizador de curado por radiación.

5. El producto de reacción de la composición de la reivindicación 4, tras exposición a la radiación.

6. Un método de preparación de una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el método las etapas de mezclar:

a) un siloxano de Fórmula (II):

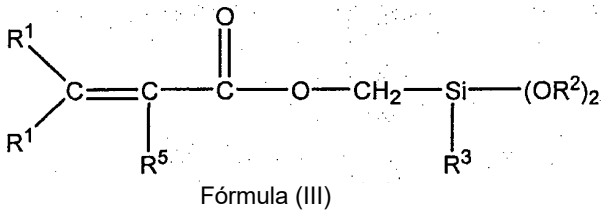


Fórmula (II)

en la que

R^4 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10}; y
n es de 1 a 1.200; y

b) un compuesto de Fórmula (III):



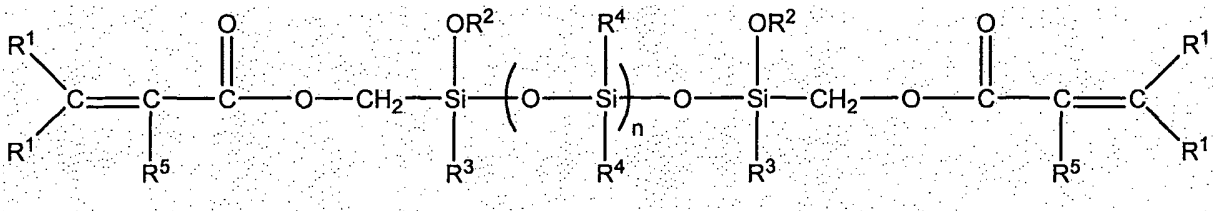
Fórmula (III)

en la que

R^1 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4;
R^2 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^3 en cada aparición es metilo; y
R^5 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4.

7. El método de la reivindicación 6, en el que la mezcla tiene lugar en presencia de un componente básico.

8. Uso de una composición que comprende un compuesto de Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

R^1 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4;
R^2 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^3 en cada aparición es metilo;
R^4 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un radical de hidrocarburo C_1 a C_{10};
R^5 en cada aparición puede ser igual o diferente y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en H y alquilo C_1 a C_4; y
n es de 1 a 1.200.

que comprende las etapas de:

a) proporcionar la composición;
b) aplicar la composición sobre un sustrato; y
c) exponer la composición a condiciones apropiadas para curar la composición.