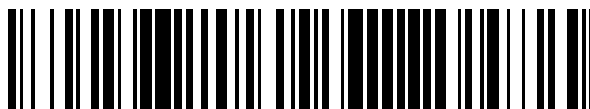


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 547**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2014** **PCT/EP2014/003352**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15090551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014** **E 14821063 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 3083855**

54 Título: **Nuevo sistema de inhibición de hidrosililación fotoactivable**

30 Prioridad:

20.12.2013 FR 1363276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2018

73 Titular/es:

ELKEM SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 Avenue Georges-Pompidou
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

POUGET, EMMANUEL;
PIBRE, GUILLAUME y
MARROT, SEBASTIEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 674 547 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

Nuevo sistema de inhibición de hidrosililación fotoactivable

5 Campo de la invención

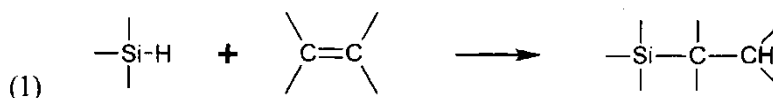
La presente invención se refiere al campo técnico de la preparación de composiciones de siliconas. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones de siliconas endurecibles que comprende un nuevo sistema de inhibición de las reacciones de hidrosililación.

10

Técnica anterior

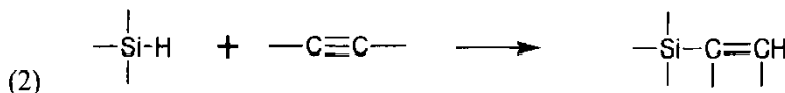
En el campo de las siliconas, la hidrosililación, también denominada poliadición, es una reacción mayor.

15 Durante una reacción de hidrosililación, un compuesto que comprende al menos una insaturación reacciona con un compuesto que comprende al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicio. Esta reacción puede describirse, por ejemplo, por la ecuación de reacción (1) en el caso de una insaturación de tipo alqueno:



20

o por la ecuación de reacción (2) en el caso de una insaturación de tipo alquino:



25 La hidrosililación permite por lo tanto por un lado acceder a silanos o siloxanos funcionalizados y, por otro lado, formar unas redes de siliconas por reticulación entre polisiloxanos que comprenden unas unidades Si-H y unos polisiloxanos que comprenden unas unidades Si-vinilo. Una aplicación clásica de esta reacción es la formación de revestimientos o de películas siliconas anti-adherentes sobre unos soportes de papel o de polímero.

30 Las reacciones de hidrosililación se realizan clásicamente por catálisis. Típicamente, el catalizador apropiado para esta reacción es un catalizador de platino, tal como, por ejemplo, el ácido cloroplatínico hexahidrato o el catalizador de Karstedt que está constituido de complejos de platino con diviniltetrametildisiloxano como ligando (véase por ejemplo la patente US 3 775 452). En baja cantidad, este catalizador permite efectuar unas reacciones de hidrosililación a temperatura ambiente con una cinética rápida, del orden de algunos minutos.

35

A fin de tener el tiempo de preparar, transportar y realizar la composición antes de su endurecimiento, es frecuentemente necesario inhibir temporalmente la reacción de hidrosililación. Por ejemplo, cuando se desea revestir un sustrato papel o polímero de un revestimiento de silicona anti-adherente, la composición de silicona se formula para formar un baño que debe permanecer líquido a temperatura ambiente durante varias horas antes de depositarse sobre el sustrato. Es sólo después de esta deposición cuando se desea que se produzca el endurecimiento por hidrosililación. Los inhibidores de reacción de hidrosililación pueden ser de varios tipos. Los más extendidos son unos inhibidores térmicos. Mantenidos a temperatura ambiente, inhiben la reacción de hidrosililación. Subiendo la temperatura del medio de reacción, se desactiva la inhibición y se activa la reacción de hidrosililación. Clásicamente, la activación térmica se realiza introduciendo los sustratos revestidos de la composición de silicona endurecible en hornos de revestimiento cuya temperatura se mantiene entre 100°C y 150°C. Ejemplos de inhibidores térmicos y de su utilización se describen en las solicitudes de patente WO 2011/076710, WO 2012/085364 y WO2012/175825. El inconveniente principal de la activación térmica de la hidrosililación es que no se puede utilizar sobre un sustrato que no sea resistente al calor.

45

50 Para resolver este problema, se ha propuesto utilizar unas reacciones de hidrosililación que se pueden desencadenarse por exposición a una radiación UV. Para ello, una solución consiste en depositar un catalizador de hidrosililación específico activable por radiación UV, como se describe por ejemplo en la solicitud internacional de patente WO 92/10529. Otra solución consiste en utilizar un catalizador de hidrosililación clásico y añadirle un fotoinhibidor: el fotoinhibidor tiene como función impedir la reacción de hidrosililación cuando está presente en el medio de reacción. Por el contrario, a diferencia del inhibidor térmico, un fotoinhibidor se desactiva, no por el calor, sino por exposición a una radiación UV.

55

Se han dado en la bibliografía ejemplos de fotoinhibidores. Las patentes US 4 640 939 y US 4 670 531 describen la utilización de compuestos azoicos como inhibidor de reacción. Se ha descrito en la solicitud de patente europea EP 0 238 033 unas composiciones de poliorganosiloxanos fotoendurecibles que contienen un diorganopolisiloxano esencialmente lineal que comprende funciones vinilo al final de la cadena, un organohidrogenopolisiloxano, un

60

catalizador a base de platino, un fotosensibilizador y eventualmente un compuesto modulador que tiene por función evitar la reacción prematura de las composiciones endurecibles. Los moduladores descritos son unos compuestos acetilénicos tales como el 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, el 3-metil-1-butin-3-ol, el 3-metil-3-penten-1-ino, el 3-metil-1-pentin-3-ol y el 5,5-dimetil-3-hexen-1-ino. Por otro lado, la patente US 5 082 871 describe la utilización de compuestos de tipo acetilen-dicarboxilato de dialquilo como inhibidor de la reacción de hidrosililación catalizada con platino desactivable por irradiación con UV.

El documento EP-A-238033 divulga unas composiciones poliorganosiloxanos fotoendurecibles que contienen un diorganopolisiloxano que comprende unas funciones Si-vinilos al final de la cadena, un organohidrogenopolisiloxano de unidades Si-H, un catalizador a base de platino, un fotosensibilizador como fotocebador y eventualmente un compuesto modulador que tiene por función evitar la reacción prematura de las composiciones endurecibles. Los compuestos alcoholes α -acetilénicos figuran entre los compuestos inhibidores y una benzofenona se utiliza como fotocebador. Este documento describe también un procedimiento de preparación de revestimiento de silicona por aplicación de la composición de silicona endurecible sobre un sustrato seguido por irradiación.

El documento US-A-2003/027003 describe un procedimiento de preparación de una película que comprende una capa de silicona endurecida por radiaciones UV que comprende el recubrimiento sobre un soporte de una composición de silicona que comprende un diorganopolisiloxano que tiene unas funciones Si-vinilos, un organohidrogenopolisiloxano de unidades Si-H, un catalizador a base de platino, un fotosensibilizador y eventualmente un compuesto modulador tal como un alcohol alfa-acetilénico que tiene por función evitar la reacción prematura de las composiciones endurecibles. Los compuestos inhibidores son desactivables por irradiación con UV y se seleccionan entre los alcoholes α -acetilénicos y el benzotriazol, el fotocebador incluye los compuestos de tipo benzofenonas.

El documento US-A-6 046 250 se refiere a composiciones poliorganosiloxanos fotoendurecibles que contienen un diorganopolisiloxano que comprende unas funciones Si-vinilos al final de la cadena, un organohidrogenopolisiloxano de unidades Si-H, un catalizador a base de platino, un fotoiniciador capaz de absorber las radiaciones UV y eventualmente un compuesto inhibidor tal como un alcohol acetilénico o un maleato con el objetivo de mejorar el tiempo de vida en el envase de las composiciones endurecibles. Las composiciones pueden también comprender un compuesto sensibilizador capaz de absorber las radiaciones UV y transferir la energía al complejo de platino.

En el artículo Applied Science, Vol. 3, páginas 490-514, "Photopolymerisation reactions: on the way to a green and sustainable chemistry" se describe un procedimiento de fotopolimerización por radiaciones UV y, en particular, la utilización del tris(trimetilsilil)silano TTMSS como aditivo en las composiciones sometidas a reacciones de fotopolimerización con el objetivo de mejorar la reactividad fotoquímica en presencia de oxígeno.

Una de las funciones esenciales de un sistema de inhibición es, por lo tanto, impedir eficazmente la reacción de hidrosililación durante un tiempo tan largo como sea necesario antes de la activación. Para hacer esto, puede ser necesario utilizar grandes cantidades de agente inhibidor, lo que provoca una fuerte inhibición del catalizador de hidrosililación. Esto tiene como consecuencia que la velocidad de endurecimiento de la composición, incluso después de la activación, se ralentiza, lo que es un inconveniente importante desde un punto de vista industrial ya que obliga, en particular, a reducir la velocidad de recubrimiento y, por lo tanto, la cadencia de producción.

Sería por lo tanto interesante disponer de nuevos sistemas de inhibición de hidrosililación desactivables térmicamente o por irradiación con UV. Se desea disponer de composiciones de siliconas endurecibles por hidrosililación que contiene un sistema de inhibición que permite al mismo tiempo:

- inhibir tanto tiempo como sea necesario la reacción de hidrosililación antes de la activación,
- asegurar una subida rápida de la inhibición en el momento de la activación, y
- preferentemente, asegurar una velocidad de reticulación elevada.

Breve descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto una composición de silicona endurecible que comprende:

A. al menos un organopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos radicales alquénicos unidos a unos átomos de silicio;

B. al menos un organohidrogenopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio, y preferentemente al menos tres átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio;

C. al menos un catalizador de hidrosililación;

D. al menos un inhibidor seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos,

5 E. al menos un fotocebador,

F. el tris(trimetilsilil)silano (TTMSS).

10 Los inventores han descubierto que, de manera muy sorprendente, la mezcla de un inhibidor, de un fotocebador y de TTMSS como se ha descrito anteriormente funcionaba de manera sinérgica y permitía asegurar una buena inhibición de la reacción de hidrosililación teniendo al mismo tiempo una cinética de subida de inhibición mejorada con respecto a las composiciones conocidas.

15 La presente invención tiene por lo tanto también por objeto la utilización de una mezcla de un inhibidor seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos, de un fotocebador y de TTMSS como sistema de inhibición en una composición de silicona endurecible.

20 Esta composición de silicona endurecible es particularmente adecuada para la preparación de revestimientos de silicona, y muy particularmente para la preparación de revestimientos de silicona anti-adherente. Es por ello que la presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un revestimiento de silicona sobre un sustrato que comprende las etapas que consisten en revestir dicho sustrato con dicha composición de silicona endurecible y endurecer esta composición por irradiación.

25 Por otro lado, esta composición de silicona endurecible puede también utilizarse para la preparación de materiales elastómeros duros.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 representa el dispositivo experimental utilizado en los ejemplos.

La figura 2 representa la evolución de la tensión en los límites de la aguja oscilante en función del tiempo durante los ensayos 2 a 6 descritos en los ejemplos.

35 Descripción detallada de la invención

Se entiende que, en el contexto de esta descripción, el término "comprendido entre...y..." debe interpretarse como incluyendo los límites indicados.

40 La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición de silicona endurecible que comprende:

A. al menos un organopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos radicales alquénulos unidos a unos átomos de silicio;

45 B. al menos un organohidrogenopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio; y preferentemente al menos tres átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio

50 C. al menos un catalizador de hidrosililación;

D. al menos un inhibidor seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos,

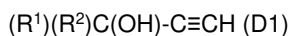
55 E. al menos un fotocebador,

F. el tris(trimetilsilil)silano (TTMSS).

60 La combinación de los compuestos D, E y F es capaz de inhibir temporalmente una reacción de hidrosililación entre los compuestos A y los compuestos B en presencia del catalizador de hidrosililación C.

65 Por un lado, la composición según la invención comprende al menos un inhibidor D seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos. Estos compuestos capaces de cumplir la función de inhibidor de hidrosililación son bien conocidos por el experto en la materia. Pueden utilizarse solos o en mezclas.

Un inhibidor D de tipo alcohol α -acetilénico se puede seleccionar entre los compuestos de fórmula (D1) siguiente:



en la que:

- el grupo R^1 representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,

- el grupo R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,

- o bien R^1 y R^2 constituyen, junto con el átomo de carbono al que están unido un anillo alifático de 5, 6, 7 u 8 miembros, eventualmente sustituido una o varias veces.

Por "alquilo", se entiende según la invención una cadena hidrocarbonada saturada que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Un grupo alquilo se puede seleccionar del grupo constituido por metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo, isobutilo, n-butilo, n-pentilo, isoamilo y 1,1-dimetilpropilo.

Por "cicloalquilo", se entiende según la invención un grupo hidrocarbonado saturado monocíclico o policíclico, preferentemente monocíclico o bicíclico, que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 8 átomos de carbono. Cuando el grupo cicloalquilo es policíclico, los múltiples núcleos cíclicos pueden unirse los unos a los otros por un enlace covalente y/o por un átomo espinánico y/o condensarse los unos a los otros. Un grupo cicloalquilo se puede seleccionar del grupo constituido por el ciclopropilo, el ciclobutilo, el ciclopentilo, el ciclohexilo, el cicloheptilo, el ciclooctilo, el adamantano y el norborano.

Por "(cicloalquil)alquilo", se entiende según la invención un grupo cicloalquilo tal como se ha definido anteriormente unido a un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente también.

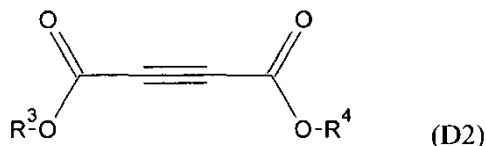
Por "arilo", se entiende según la invención un grupo hidrocarbonado aromático que contiene de 5 a 18 átomos de carbono, monocíclico o policíclico. Un grupo arilo se puede seleccionar del grupo constituido por fenilo, naftilo antraceno y fenantrilo.

Por "arilalquilo", se entiende según la invención un grupo arilo tal como se ha definido anteriormente unido a un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente también.

Según un modo de realización preferido, R^1 y R^2 constituyen junto con el átomo de carbono al que están unidos, un anillo alifático no sustituido de 5, 6, 7 o 8 miembros. Según otro modo de realización preferido, R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo monovalente de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 .

Un inhibidor D que es un alcohol α -acetilénico útil según la invención, se puede seleccionar del grupo constituido por los compuestos siguientes: 1-etinil-1-ciclopentanol; 1-etinil-1-ciclohexanol (también denominado ECH); 1-etinil-1-cicloheptanol; 1-etinil-1-ciclooctanol; 3-metil-1-butin-3-ol (también denominado MBT); 3-metil-1-pentin-3-ol; 3-metil-1-hexin-3-ol; 3-metil-1-heptin-3-ol; 3-metil-1-octin-3-ol; 3-metil-1-nonin-3-ol; 3-metil-1-decin-3-ol; 3-metil-1-dodecin-3-ol; 3-metil-1-pentadecin-3-ol; 3-etil-1-pentin-3-ol; 3-etil-1-hexin-3-ol; 3-etil-1-heptin-3-ol; 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol; 3-isobutil-5-metil-1-hexin-3-ol; 3,4,4-trimetil-1-pentin-3-ol; 3-etil-5-metil-1-heptin-3-ol; 3,6-dietil-1-nonin-3-ol; 3,7,11-trimetil-1-dodecin-3-ol (también denominado TMDDO); 1,1-difenil-2-propin-1-ol; 3-butin-2-ol; 1-pentin-3-ol; 1-hexin-3-ol; 1-heptin-3-ol; 5-metil-1-hexin-3-ol; 4-etil-1-octin-3-ol y 9-etinil-9-fluorenol.

Un inhibidor D de tipo diéster α - α' -acetilénico se puede seleccionar entre los compuestos de fórmula (D2) siguiente:

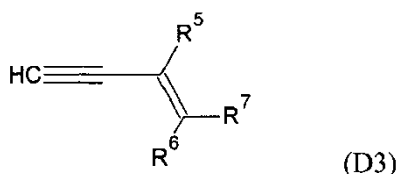


en la que los grupos R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo sililo.

Por "sililo", se entiende según la invención un grupo de fórmula $-SiR_3$, representando cada R independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Un grupo sililo puede ser, por ejemplo, el grupo trimetilsililo.

Según un modo de realización particular, R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 , o el grupo trimetilsililo. Un inhibidor D que es un diéster α - α' -acetilénico útil según la invención se puede seleccionar del grupo constituido por los compuestos siguientes: el acetilono-dicarboxilato de dimetilo (DMAD), el acetilono-dicarboxilato de dietilo, el acetilono-dicarboxilato de tect-butilo y el acetilono-dicarboxilato de bis(trimetilsililo).

Un inhibidor D del tipo compuesto conjugado eno-ino se puede seleccionar entre los compuestos de fórmula (D3) siguiente:



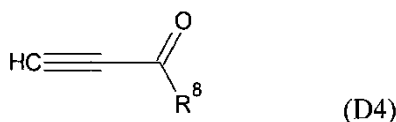
en la que:

- los grupos R^5 , R^6 y R^7 representan, independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,

- o bien al menos dos grupos entre los grupos R^5 , R^6 y R^7 constituyen, junto con el o los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo alifático de 5, 6, 7 o 8 miembros, eventualmente sustituido una o varias veces.

Según un modo de realización particular, los grupos R^5 , R^6 y R^7 representan, independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 , o un grupo arilo. Un inhibidor D que es un compuesto conjugado eno-ino útil según la invención se puede seleccionar del grupo constituido por los compuestos siguientes: el 3-metil-3-penten-1-ino; el 3-metil-3-hexen-1-ino; el 2,5-dimetil-3-hexen-1-ino; el 3-etil-3-buten-1-ino; y el 3-fenil-3-buten-1-ino. Según otro modo de realización particular, dos grupos seleccionados entre los grupos R^5 , R^6 y R^7 constituyen, junto con el o los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo alifático no sustituido de 5, 6, 7 o 8 miembros y el tercer grupo restante representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 . Un inhibidor D que es un compuesto conjugado eno-ino útil según la invención puede ser el 1-etinil-1-ciclohexeno.

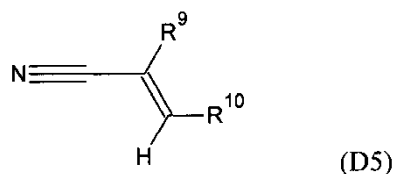
Un inhibidor D de tipo cetona α -acetilénica se puede seleccionar entre los compuestos de fórmula (D4) siguiente:



en la que R^8 representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo, pudiendo los grupos alquilos, cicloalquilos, (cicloalquil)alquilo, arilo o arilalquilo eventualmente estar sustituidos una o varias veces por un átomo de cloro, de bromo o de yodo.

Según un modo de realización preferido, R^8 representa un grupo alquilo monovalente de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 , eventualmente estar sustituido una o varias veces por un átomo de cloro o de bromo, o un grupo cicloalquilo, o un grupo arilo. Un inhibidor D que es una cetona α -acetilénica útil según la invención se puede seleccionar del grupo constituido por los compuestos siguientes: la 1-octin-3-ona, la 8-cloro-1-octin-3-ona; la 8-bromo-1-octin-3-ona; la 4,4-dimetil-1-octin-3-ona; la 7-cloro-1-heptin-3-ona; la 1-hexin-3-ona; la 1-pentin-3-ona; la 4-metil-1-pentin-3-ona; la 4,4-dimetil-1-pentin-3-ona; la 1-ciclohexil-1-propin-3-ona; el benzoacetileno y el o-clorobenzoil-acetileno.

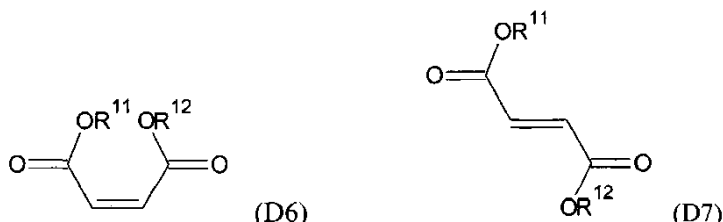
Un inhibidor D de tipo acrilonitrilo se puede seleccionar entre los compuestos de fórmula (D5) siguiente:



en la que R^9 y R^{10} representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, de bromo o de yodo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo

arilalquilo, pudiendo los grupos alquilos, cicloalquilos, (cicloalquil)alquilo, arilo o arilalquilo eventualmente estar sustituidos una o varias veces por un átomo de cloro, de bromo o de yodo. Un inhibidor D que es un acrilonitrilo útil según la invención se puede seleccionar del grupo constituido por los compuestos siguientes: el acrilonitrilo; el metacrilonitrilo; el 2-cloroacrilonitrilo; el crotononitrilo y el cinamonitrilo.

Un inhibidor D de tipo maleato o fumarato se puede seleccionar entre los compuestos de fórmulas (D6) y (D7) siguientes:



en las que R^{11} y R^{12} , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo o alqueniilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo, pudiendo dichos grupos alquilos, alqueniilos, cicloalquilos, (cicloalquil)alquilos, arilos y arilalquilos estar sustituidos con un grupo alcoxi.

Por "alqueniilo", se entiende según la invención una cadena hidrocarbonada saturada que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono que comprende al menos una doble insaturación. Un grupo alqueniilo se puede seleccionar del grupo constituido por vinilo o alilo.

Por "alcoxi", se entiende según la invención un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente unido a un átomo de oxígeno. Un grupo alcoxi se puede seleccionar del grupo constituido por metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

Según un modo de realización particular, R^{11} y R^{12} , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo o alqueniilo de C_1 a C_{12} , preferentemente de C_1 a C_6 , eventualmente sustituido con un grupo alcoxi de C_1 a C_6 .

Un inhibidor D que es un maleato o un fumarato útil según la invención se puede seleccionar del grupo constituido por el fumarato de dietilo, el maleato de dietilo, el fumarato de dialilo, el maleato de dialilo y el maleato de bis-(metoxiisopropilo).

Unos inhibidores D seleccionados entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos están disponibles en el mercado. Se puede citar en particular ECH que está disponible comercialmente en BASF, el maleato de dimetilo que está disponible comercialmente en DMS y el acetilono-dicarboxilato de dimetilo que está disponible en Citi Chemical LLC.

Además del compuesto inhibidor D, la composición según la invención comprende al menos un fotocebadador E. Un fotocebadador es un compuesto químico o una combinación de varios compuestos químicos (se puede hablar en este caso de sistema fotocebadador) capaz de generar unos radicales libres por absorción de radiación que tiene una longitud de onda comprendida entre 200 nm y 800 nm. Es posible utilizar, en combinación con un fotocebadador, un compuesto fotosensibilizador. Los compuestos fotosensibilizadores son bien conocidos por el experto en la materia. Son unas moléculas capaces de absorber la radiación y transferir esta energía a otra molécula, en este caso el fotocebadador.

Los compuestos fotocebadores son bien conocidos por el experto en la materia. Pueden utilizarse solos o en mezcla.

Clásicamente, los fotocebadores se clasifican en dos grandes categorías según su mecanismo de cebado: los fotocebadores de tipo I y los fotocebadores de tipo II.

Los fotocebadores de tipo I se caracterizan por que los compuestos sufren un corte homolítico de una unión que genera unos radicales susceptibles de iniciar la reacción de fotopolimerización. Los fotocebadores de tipo I pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo constituido por:

- la benzoína y los éteres de benzoína: el éter metílico de benzoína, el éter butílico de benzoína;

- las acetofenonas: por ejemplo la acetofenona no sustituida, la 3-metil-acetofenona, la 4-metil-acetofenona, la 3-pentil-acetofenona, la 4-metoxi-acetofenona, la 3-bromo-acetofenona, la 4-alil-acetofenona;

- las alfa-hidroxi-cetonas, y en particular las alfa-hidroxi-acetofenonas: por ejemplo el bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metano, la 2-hidroxi-1-[4-4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)fenoxi]-fenil]-2-metil-1-ona, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, la 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc-butil)fenil-propan-1-ona;

5 - los óxidos de acilfosfina.

Los fotocebadores de tipo II se caracterizan por que no sufren reacción de fragmentación cuando, después de una irradiación, pasan a su estado excitado (denominado "triplet"). Por lo tanto, la irradiación provoca una reacción de transferencia de hidrógeno o una transferencia de electrón seguidas de una transferencia de protón entre el

10 fotocebador y un co-cebador. Los fotocebadores de tipo II se pueden seleccionar del grupo constituido por:

- las benzofenonas: por ejemplo la benzofenona no sustituida, la 3-metoxi-benzofenona, la 4-metoxi-benzofenona, la 4-metil-benzofenona, la 4-cloro-benzofenona, la 4,4'-dimetoxi-benzofenona, la 4-cloro-4'-bencil-benzofenona, la 2,4,6-trimetilbenzofenona;

15 - las tioxantonas: por ejemplo la isopropiltioxantona;

- la alcanforquinona.

20 Los co-cebadores se pueden seleccionar del grupo constituido por los éteres, las amidas, las aminas, los tioles, los tioéteres, los sulfatos, los carboxinatos y los alcoholes alifáticos, y preferentemnte entre los compuestos siguientes: N-fenilglicina, etil-p-dimetilaminobenzoato, feniltetrazoletiol, 2-mercaptobenzotiazol y sus mezclas.

Un gran número de fotocebadores están disponibles en el mercado. Se pueden citar en particular:

25 - como fotocebador de tipo I: aquellos comercializados por ejemplo por las compañías IGM Resins, Lambson, BASF, Lamberti y Chivacure, por ejemplo el fotocebador Omnirad 102 de IGM Resins, los fotocebadores Irgacure® 184, 1173, 2959, MBF, 754, 651, 369, 907, 1300, TPO, 819, 2100 y 784 de BASF, y los fotocebadores Esacure® KIP100F y KIP150 de Lamberti;

30 - como fotocebador de tipo II: el fotocebador Esacure® TZT de Lamberti, el fotocebador Irgacure® BP de BASF, los fotocebadores Omnirad CTX, DETX y ITX de IGM Resins, el co-cebador Esacure® EDB de Lamberti.

35 Según un modo de realización preferido, la composición según la invención comprende al menos un fotocebador de tipo I, y más preferiblemente al menos una alfa-hidroxi-acetofenona.

Según otro modo de realización preferido, la composición según la invención comprende al menos un fotocebador de tipo II, y más preferiblemente al menos una benzofenona o una mezcla de varias benzofenonas.

40 Finalmente, la composición según la invención comprende el tris(trimetilsilil)silano F. Este compuesto químico de fórmula $(CH_3Si)_3SiH$ se denomina habitualmente "TTMSS". Está disponible en el mercado, por ejemplo en Aldrich.

Las relaciones molares entre el inhibidor D, el fotocebador E y el TTMSS son preferentemente tales que:

45 - la relación molar entre el TTMSS y el inhibidor D está comprendida entre 0,0001 y 20, de manera más preferida entre 0,001 y 5, y de manera aún más preferida entre 0,001 y 3; y/o

- la relación molar entre el TTMSS y el fotocebador E está comprendida entre 0,001 y 10, de manera más preferida entre 0,005 y 5, y de manera aún más preferida entre 0,01 y 2.

50 Los inventores han descubierto que el inhibidor D, el fotocebador E y el TTMSS F como se ha descrito anteriormente podían utilizarse ventajosamente como sistema de inhibición en las composiciones de siliconas endurecibles por poliadición. De manera muy sorprendente, se ha descubierto que la presencia de estos tres compuestos que producen un efecto sinérgico: el sistema de inhibición obtenido permite ventajosamente asegurar una buena

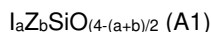
55 inhibición de la reacción de hidrosililación y tener al mismo tiempo una cinética de eliminación de inhibición mejorada con respecto a las composiciones conocidas.

La composición de silicona según la invención es endurecible. Es capaz de reticular por hidrosililación cuando se expone a una fuente de irradiación o una fuente de calor. Se trata de una composición de silicona endurecible

60 mediante reacciones de poliadición.

Preferentemente, el poliorganosiloxano A según la invención es portador de al menos dos grupos alquéniles unidos a unos átomos de silico. Según un modo de realización preferido, este poliorganosiloxano A comprende:

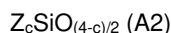
65 (i) al menos dos unidades de fórmula (A1):



en la que:

- 5 - I representa un radical monovalente que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, que tiene al menos una función alqueno y eventualmente al menos un heteroátomo,
- Z representa un radical monovalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y que no comprende función alqueno o alquino;
- 10 - a y b representan unos números enteros, teniendo a el valor 1, 2 o 3, teniendo b el valor 0, 1 o 2 y teniendo (a+b) el valor 1, 2 o 3;

(ii) y que comprende eventualmente otras unidades de fórmula (A2):



en la que:

- 20 - Z tiene el mismo significado que anteriormente, y
- c representa un número entero comprendido entre 0 y 3.
- Se entiende en la fórmula (A1) y en la fórmula (A2) anterior que, si varios radicales Y y Z están presentes, éstos pueden ser idénticos o diferentes los unos de los otros.

En la fórmula (A1), el símbolo a puede, preferiblemente, tener el valor de 1 o 2, más preferiblemente 1.

- 30 Además, en la fórmula (A1) y en la fórmula (A2), Z puede representar un radical monovalente seleccionado del grupo constituido por un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y un grupo arilo. Z puede representar ventajosamente un radical monovalente seleccionado del grupo constituido por metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

- 35 Además, en la fórmula (A1), Y puede representar ventajosamente un radical seleccionado del grupo constituido por vinilo, propenilo, 3-butenilo, 5-hexenilo, 9-decenilo, 10-undecenilo, 5,9-decadienilo y 6,11-dodecadienilo.

El poliorganosiloxano A puede presentar una estructura lineal, ramificada, cíclica o en red.

Cuando se trata de poliorganosiloxanos lineales, estos pueden estar esencialmente constituidos:

- 40 - de unidades siloxilos "D" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $I_2\text{SiO}_{2/2}$, $IZ\text{SiO}_{2/2}$ y $Z_2\text{SiO}_{2/2}$;
- de unidades siloxilos "M" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $I_3\text{SiO}_{1/2}$, $I_2Z\text{SiO}_{1/2}$, $IZ_2\text{SiO}_{1/2}$ y $Z_3\text{SiO}_{2/2}$.
- 45 A título de ejemplos de unidades "D", se pueden citar los grupos dimetilsiloxi, metilfenilsiloxi, metilvinilsiloxi, metilbutenilsiloxi, metilhexenilsiloxi, metildecenilsiloxi y metildecadienilsiloxi.

A título de ejemplo de unidades "M", se pueden citar los grupos trimetilsiloxi, dimetilfenilsiloxi, dimetilvinilsiloxi y dimetilhexenilsiloxi.

- 50 Estos poliorganosiloxanos lineales pueden ser unos aceites que tienen una viscosidad dinámica a 25°C comprendida entre 1 mPa.s y 100 000 mPa.s, preferiblemente entre 10 mPa.s y 5 000 mPa.s, o unas gomas que tienen una viscosidad dinámica a 25°C superior a 100 000 mPa.s.

- 55 Cuando se trata de poliorganosiloxanos cíclicos, estos pueden estar constituidos de unidades siloxilos "D" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $I_2\text{SiO}_{2/2}$, $IZ\text{SiO}_{2/2}$ y $Z_2\text{SiO}_{2/2}$. Ejemplos de tales unidades "D" se han descrito anteriormente. Estos poliorganosiloxanos cíclicos pueden tener una viscosidad dinámica a 25°C comprendida entre 1 mPa.s y 5 000 mPa.s.

- 60 La viscosidad dinámica a 25°C de todos los polímeros descritos en la presente solicitud se puede medir con la ayuda de un viscosímetro Brookfield.

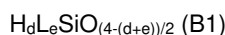
Ejemplos de poliorganosiloxanos A son:

- 65 - los polidimetilsiloxanos de extremos dimetilvinilsililos;

- los poli(metilfenilsiloxano-co-dimetilsiloxano) de extremos dimetilvinilsililos;
- los poli(vinilmethylsiloxano-co-dimetilsiloxano) de extremos dimetilvinilsililos;
- 5 - los poli(dimetilsiloxano-co-vinilmethylsiloxano) de extremos trimetilsililos;
- los polimetilvinilsiloxanos cíclicos.

El organohidrogenopolisiloxano B según la invención lleva al menos dos átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio, y preferentemente de al menos tres átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio. Según un modo de realización preferido, este poliorganosiloxano B comprende:

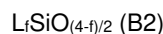
(i) al menos dos unidades de fórmula (B1), y preferentemente al menos tres unidades de fórmula (B1):



en la que:

- L representa un radical monovalente diferente de un átomo de hidrógeno,
- H representa el átomo de hidrógeno,
- d y e representan unos números enteros, valiendo d 1 o 2, valiendo e 0, 1 o 2 y valiendo (d+e) 1, 2 o 3;

y eventualmente otras unidades de fórmula (B2):



en la que:

- L tiene el mismo significado que anteriormente, y
- f representa un número entero comprendido entre 0 y 3.

Se entiende en la fórmula (B1) y en la fórmula (B2) anteriores que si están presentes varios grupos L, éstos pueden ser idénticos o diferentes los unos de los otros.

En la fórmula (B1), el símbolo d puede preferiblemente tener el valor de 1.

Además, en la fórmula (B1) y en la fórmula (B2), L puede representar un radical monovalente seleccionado del grupo constituido por un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y un grupo arilo. L puede representar ventajosamente un radical monovalente seleccionado del grupo constituido por metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo. Ejemplos de unidades de fórmula (B1) son los siguientes: $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$ y $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

El poliorganosiloxano B puede presentar una estructura línea, ramificada, cíclica o en red.

Cuando se trata de poliorganosiloxanos lineales, éstos pueden estar esencialmente constituidos:

- de unidades siloxilos "D" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $HLSiO_{2/2}$ y $L_2SiO_{2/2}$;
- de unidades siloxilos "M" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $HL_2SiO_{1/2}$ y $L_3SiO_{2/2}$.

Estos poliorganosiloxanos lineales pueden ser unos aceites que tienen una viscosidad dinámica a 25°C comprendida entre 1 mPa.s y 100 000 mPa.s, preferiblemente entre 10 mPa.s y 5 000 mPa.s, o unas gomas que tienen una viscosidad dinámica a 25°C superior a 100 000 mPa.s.

Cuando se trata de poliorganosiloxanos cíclicos, éstos pueden estar constituidos de unidades siloxilos "D" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $HLSiO_{2/2}$ y $L_2SiO_{2/2}$, o de unidades siloxilo de fórmula $HLSiO_{2/2}$ únicamente. Las unidades de fórmula $L_2SiO_{2/2}$ pueden ser en particular unos dialquilsiloxi o unos alquilarilsiloxi. Estos poliorganosiloxanos cíclicos pueden tener una viscosidad dinámica a 25°C comprendida entre 1 mPa.s y 5000 mPa.s.

Ejemplos de poliorganosiloxanos B son:

- los polidimetilsiloxanos de extremos hidrogenodimetilsililos;

- los poli(dimetilsiloxano-co-hidrogenometilsiloxano) de extremos trimetilsililos;
- los poli(dimetilsiloxano-co-hidrogenometilsiloxano) de extremos hidrogenodimetil-sililos;
- los polihidrogenometilsiloxanos de extremos trimetilsililos;
- los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

Cuando se trata de poliorganosiloxanos ramificados o en red, estos pueden comprender además:

- unidades siloxilos "T" seleccionadas entre las unidades de fórmulas $\text{HSiO}_{3/2}$ y $\text{LSiO}_{3/2}$;
- unidades siloxilos "Q" de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$.

Ventajosamente, la composición de silicona según la invención contiene unos compuestos poliorganosiloxanos A y unos compuestos organohidrogenopolisiloxanos B en proporciones tales que la relación molar de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de silicio en el compuesto organohidrogenopolisiloxano B sobre los grupos alquénilos unidos a unos átomos de silicio en el compuesto poliorganosiloxano A está comprendida, de manera preferida, entre 0,1 y 10, y de manera más preferida entre 0,5 y 5.

La composición de silicona según la invención comprende además un catalizador C de hidrosililación. Preferentemente, se trata de un compuesto de platino, por ejemplo el ácido cloroplatínicohexahidrato, el catalizador de Karstedt que está constituido de complejos de platino con un diviniltetrametildisiloxano como ligando (véase por ejemplo la patente US 3 775 452) o un catalizador de platino que comprende unos ligandos carbenos.

De manera preferida, cuando el catalizador C comprende platino, la cantidad de inhibidor D representa de manera preferida entre 10 ppm y 2000 ppm en peso, de manera más preferida entre 20 ppm y 1000 ppm en peso, con respecto al peso de platino.

Otros agentes auxiliares y aditivos habituales pueden incorporarse a la composición según la invención. Estos se seleccionan en función de las aplicaciones en las que se utilizan dichas composiciones.

Como familias de aditivos funcionales habituales, se pueden citar:

- los promotores de adherencia, tal como por ejemplo los compuestos organosilícicos que tienen al mismo tiempo uno o más grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio, y uno o más grupos orgánicos seleccionados del grupo de los radicales (met)acrilato, epoxi, y alquénilo, más preferiblemente aún del grupo constituido por los compuestos siguientes tomados solos o en mezcla: viniltrimetoxisilano (VTMO), 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLIMO), metacriloxipropiltrimetoxi-silano (MEMO);
- los aditivos antiniebla ("anti-misting") tales como las partículas de sílice o unos poliorganosiloxanos ramificados;
- los moduladores de adherencia;
- los aditivos para aumentar la consistencia;
- los agentes anticongelante;
- los agentes humectantes;
- los agentes antiespumantes;
- las cargas;
- los pigmentos;
- los bactericidas;
- los aditivos de resistencia térmica, de resistencia a los aceites o de resistencia al fuego, por ejemplo los óxidos metálicos.

En el plano cuantitativo, las composiciones según la invención pueden presentar unas proporciones estándares en el campo técnico considerado, sabiendo que se debe tener en cuenta también la aplicación considerada.

La composición de silicona según la invención se puede preparar mezclando los diferentes compuestos según los

métodos conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, el catalizador de hidrosililación es el último compuesto añadido a la mezcla. No está excluido en la presente invención que los constituyentes de la mezcla de inhibición (inhibidor, fotocebador y TTMSS) estén mezclados a parte y después añadidos a los otros constituyentes de la composición en forma de un aditivo listo para el uso.

La composición de silicona según la invención se particularmente adecuada para la preparación de revestimiento de silicona, y muy particularmente para la preparación de revestimiento silicona anti-adherentes. Este revestimiento permite hacer unos soportes no adherentes a unas superficies a las que adhieren normalmente. La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un revestimiento de silicona anti-adherente sobre un sustrato que comprende las etapas que consisten en revestir al menos una parte de dicho sustrato con dicha composición de silicona según la invención, después en endurecer esta composición por irradiación.

El soporte es preferentemente de material flexible. Puede ventajosamente seleccionarse entre los soportes flexibles de papel, cartón o análogo, los soportes flexibles fibrosos tejidos o no, y los soportes flexibles de polímero. A título de ejemplos de soportes, se pueden citar unos papeles de diversos tipos (supercalandrado, estucado, glassine), los cartones, las hojas de celulosa, las películas de material plástico, en particular de poliéster (por ejemplo de PET), de polietileno, de polipropileno o de policloruro de vinilo.

La composición se puede aplicar con la ayuda de dispositivos de recubrimiento conocidos por el experto en la materia, en particular con la ayuda de una máquina industrial de recubrimiento a gran velocidad, por ejemplo a velocidades superiores o iguales a 100 m/min, de manera preferida superiores o iguales a 300 m/min, y de manera más preferida comprendidas entre 500 m/min y 1000 m/min. Estos dispositivos comprenden una cabeza de recubrimiento de cinco rodillos y unos sistemas de paletas de aire o de barra igualadora, que permiten la deposición de la composición líquida sobre los soportes. Las cantidades de composiciones depositadas son del orden de 0,1 a 5 g por m² de superficie a tratar, lo que corresponde a la deposición de capas del orden de 0,1 a 5 µm de grosor.

El soporte revestido con la composición se expone a una radiación cuya longitud de onda está comprendida preferentemente entre 200 nm y 800 nm, preferentemente una radiación UV cuya longitud de onda está comprendida preferentemente entre 200 nm y 400 nm. Las lámparas UV habitualmente utilizadas son unas lámparas UV de vapor de mercurio (altas, bajas y, sobre todo, medias presiones). Estas pueden doparse con galio-indio, con hierro o con plomo para modificar la longitud de onda de emisión. Los metales contenidos en estas lámparas pueden excitarse por arco eléctrico y descarga microondas. Otras fuentes de radiaciones actualmente disponibles industrialmente son las LED con unos espectros de emisión enfocados a 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm, 400 nm y 405 nm, así como las lámparas halógenas. Se puede efectuar eventualmente un calentamiento del soporte revestido a una temperatura de al menos 40°C, preferentemente comprendida entre 40°C y 190°C, a fin de acelerar el endurecimiento de la composición según la invención.

Por otro lado, esta composición de silicona endurecible puede también utilizarse para la preparación de materiales elastoméricos duros. El procedimiento de preparación de materiales elastoméricos duros consiste en provocar el endurecimiento de la composición por irradiación y, eventualmente, por calentamiento de la composición de silicona endurecible.

Estos materiales elastómeros duros se pueden preparar y moldear mediante técnicas conocidas por el experto en la materia tales como el moldeo o la extrusión en cámara UV. El material elastómero puede tener un grosor variable. Preferentemente, en la presente invención, el material elastomérico tiene un bajo grosor comprendido generalmente entre 0,15 mm y 1 cm, preferentemente entre 1 mm y 1 cm. En el caso en el que el material elastómero tenga un grosor más importante, por ejemplo comprendido entre 1 cm y 10 cm, es posible adaptar la longitud de onda de la irradiación para que penetre en profundidad en el material. Por otro lado, se puede añadir en la composición de silicona unos compuestos fotosensibilizadores conocidos por el experto en la materia. Este modo de realización está particularmente adaptado a la fabricación de tubos elastómeros, de cables o de varillas, y para la encapsulación ("potting") de componentes electrónicos.

Los inventores han mostrado que, cuando la composición de silicona según la invención estaba sometida a una irradiación, el sistema de inhibición de la reacción estaba desactivado y la composición podía endurecer por el efecto de las reacciones de hidrosililación. La composición de silicona según la invención presenta las propiedades ventajosas siguientes:

- la composición de silicona tiene una buena estabilidad al almacenamiento: su duración de vida útil en el envase, sin sometimiento a una irradiación, es superior a 12 horas, preferentemente superior a 15 horas, a temperatura ambiente y superior a 1 hora a 40°C. Esto muestra que el sistema de inhibición es eficaz. Las reacciones de hidrosililación son ventajosamente inhibidas durante tiempos suficientes para permitir la manipulación de la composición de silicona en el plano industrial.

- los inventores han descubierto que, de manera muy ventajosa, la subida de la inhibición es muy rápida. La velocidad de la subida de la inhibición que está provocada por la irradiación de la composición de silicona puede estimarse midiendo la duración necesaria para constatar un principio de reticulación de la composición.

- además, la rápida subida de la inhibición se acompaña ventajosamente de una buena cinética de reticulación. La combinación de una subida rápida de la inhibición con una cinética de reticulación elevada permite alcanzar tiempos reducidos de gel de las composiciones. La utilización del sistema de inhibición según la invención permite disminuir el tiempo de gel de la composición de manera significativa, sin disminuir la estabilidad al almacenamiento de la composición.

- el sistema de inhibición de la reacción permite una subida más rápida de la inhibición que los inhibidores conocidos. De este modo, para una duración de irradiación igual, la composición de silicona según la invención puede endurecer de manera equivalente a las composiciones conocidas con menos catalizador. La composición según la invención permite por lo tanto ventajosamente disminuir la cantidad de catalizador de hidrosililación en la composición de silicona sin modificar la velocidad de endurecimiento.

- el endurecimiento de la composición de silicona se activa por irradiación. Este método es fácil de realizar, y presenta la ventaja de poder seleccionar la zona de endurecimiento, permitiendo así consumir menos energía que mediante los métodos térmicos. Ventajosamente, la irradiación no provoca un calentamiento excesivo de la composición y del soporte sobre el cual se ha depositado. Preferentemente, la composición y su soporte se someten a unas temperaturas inferiores o iguales a 50°C, de manera más preferida inferiores o iguales a 40°C, y de manera más preferida inferiores o iguales a 35°C. Se trata de temperaturas claramente inferiores a las temperaturas necesarias para el endurecimiento de las composiciones de siliconas por vía térmica, que necesitan el paso por un horno calentado a una temperatura generalmente comprendida entre 70°C y 200°C. La composición según la invención es, por lo tanto, particularmente útil para el revestimiento de soportes sensibles al calor.

- la composición de silicona según la invención se puede realizar a atmósfera ambiente, lo que presenta una ventaja industrial importante con respecto a otras composiciones de siliconas fotoreticulables. En efecto, las composiciones de siliconas reticulables por irradiación necesitan clásicamente unas reacciones químicas radicalarias que necesitan, frecuentemente, una atmósfera inerte, sin oxígeno. En la presente invención, las reacciones de endurecimiento de la composición de silicona no son unas reacciones radicalarias, sino esencialmente unas reacciones de poliadición. La inertización de los medios de producción es, por lo tanto, ventajosamente innecesaria.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención aparecerán a partir de los ejemplos siguientes, dados a título puramente ilustrativo y de ninguna manera limitativo.

Ejemplos

Reactivos utilizados:

POS^{vi} A: Aceite polidimetilsiloxano vinilado al final de la cadena fórmula media M^{vi}D₇₅M^{vi} y de viscosidad dinámica a 25°C = 100 mPa.s, con M^{vi} = (CH₃)₂(vinil)SiO_{1/2} y D = (CH₃)₂SiO_{2/2}.

POS^H B: Aceite polimetilhidrogenosiloxano de extremo trimetilsililo de fórmula media M₂D'₄₅ y de viscosidad dinámica a 25°C de 20 mPa.s, con M = (CH₃)₃SiO_{1/2} y D' = H(CH₃)₁SiO_{2/2}.

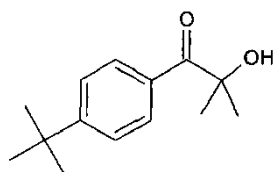
Catalizador C: solución de platino 0 con unos ligandos diviniltetrametildisiloxano diluido en un aceite silicona con un contenido en Pt elemental de 2800 ppm másico.

Inhibidor D: 1-etinil-1-ciclohexanol (ECH), que es un alcohol α-acetilénico verdadero.

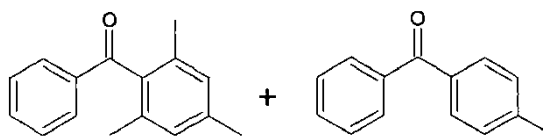
Fotocebadador E:

- Omnirad 102, comercializado por la compañía IGM Resins: 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc-butil)fenilpropanono (fotocebadador de tipo I);

- Esacure® TZT, comercializado por la compañía Lamberti: mezcla de 4-metilbenzofenona y de 2,4,6-trimetilbenzofenona (fotocebadador de tipo II).



Omnirad 102



Esacure® TZT

TTMSS: tris(trimetilsilil)silano, comercializado por la compañía Aldrich.

Preparación de las composiciones de siliconas:

Cada formulación se ha preparado en las proporciones indicadas en las tablas siguientes y de la manera siguiente: el inhibidor D se ha mezclado al POS^{VI} A hasta la solubilización total. El POS^H B se ha introducido en la mezcla inhibidor D + POS^{VI} A. A esta mezcla tri-componente, se añade eventualmente (según las cantidades indicadas en las tablas) el TTMSS F y un fotocebador E. Finalmente, la formulación se completó con una adición de catalizador C.

Protocolo experimental:

La duración de la inhibición del sistema se mide por seguimiento del comportamiento reológico de la formulación. Para ello, se ha utilizado un dispositivo tal como se representa en la figura 1. Este dispositivo está provisto de una aguja vibrante 1 que se sumerge en la formación estudiada 2. La frecuencia de la vibración de la aguja está impuesta. Antes de la irradiación, la formulación 2 es líquida y la aguja 1 vibra libremente. La tensión de salida seguida por un dispositivo de tratamiento de la señal 3 es, por lo tanto, elevada. En el tiempo inicial t_0 , se encendió la fuente de luz UV 4 y esta luz irradia la formulación 2 por medio de un espejo 5. Cuando la formulación 2 empieza a endurecer bajo el efecto de las reacciones de reticulación, la amplitud de oscilación de la aguja 1 se disminuye y la tensión de salida disminuye.

El inicio de la reticulación es el tiempo a partir del cual la tensión de salida ya no es constante.

La cinética de reticulación se pone en evidencia mediante la pendiente de la curva tensión de salida en función del tiempo.

El tiempo de gel de la formulación se define aquí como siendo el punto mínimo de la derivada de la tensión de salida en función del tiempo.

Previamente a los ensayos realizados sobre formulaciones de siliconas según la invención, se ha efectuado un control de la temperatura en el dispositivo. Se sustituye la formulación 2 por un aceite silicona. Una sonda de medición de la temperatura se ha sumergido en el aceite silicona. La muestra se ha irradiado durante 45 minutos. La temperatura máxima alcanzada es de 35°C.

Ensayos y resultados:

El conjunto de los ensayos se ha realizado en las mismas condiciones (momento de introducción del catalizador a base de platino, tiempo y modo de homogeneización de la mezcla, volumen de la mezcla, tiempo entre las diferentes adiciones y colocación de la irradiación).

Las formulaciones se han preparado tal como se ha descrito anteriormente en las proporciones indicadas en la tabla 1:

Tabla 1

	Ensayo 1 Comparativo	Ensayo 2 Comparativo	Ensayo 3 Comparativo	Ensayo 4 Comparativo	Ensayo 5 Invención
POS ^{VI} A	3,00 g	3,00 g	3,00 g	3,00 g	3,00 g
POS ^H B	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g
Catalizador C	0,11 g	0,11 g	0,11 g	0,11 g	0,11 g
Inhibidor D	2,01 g	2,01 g	2,01 g	2,01 g	2,01 g
Fotocebador E: Omnirad 102	0	0	0	0,0198 g	0,0247 g
TTMSS	0	0,0128 g	0,0297 g	0	0,0140 g
<i>Relaciones molares:</i>					
Inhibidor D / Catalizador C	15,45	15,63	15,95	14,99	14,66
TTMSS / Inhibidor D	0	2,12	4,93	0	2,32
Fotocebador E / Inhibidor D	0	0	0	3,70	4,62
TTMSS / Fotocebador E	-	-	-	0	0,50
<i>Resultado:</i>					
Tiempo de gel (min):	20,4	18,5	17,4	16,5	11,7
Inicio de la reticulación (min):	19	17,5	16	13	9

La potencia de la lámpara de mercurio era de 5,6 W/cm².

Las curvas que representan la evolución de la tensión de salida en los límites de la aguja oscilante en función del tiempo durante los ensayos 1 a 5 se detallan en la figura 2.

- 5 Para una relación inhibidor D/catalizador C dado, el TTMSS añadido sin fotocebador y en amplio exceso molar con respecto al inhibidor (relaciones molares TTMSS/inhibidor D de 2 a 5) tiene un impacto positivo pero limitado en el tiempo de inicio de reticulación y el tiempo de gel (véanse los ensayos comparativos 1, 2 y 3).

- 10 En las mismas condiciones, la adición de fotocebador E sin TTMSS (ensayo comparativo 4), en una relación molar fotocebador E/inhibidor D de 3,7, produce un efecto más eficaz sobre el tiempo de inicio de reticulación y el tiempo de gel.

- 15 Finalmente, cuando el fotocebador E y el TTMSS se añaden juntos (ensayo 5 según la invención), se constata un efecto sinérgico: el inicio de la reticulación se observa después de 9 minutos y el tiempo de gel pasa de 20,4 minutos a 11,7 minutos (véase el ensayo comparativo 1 y el ensayo 5 según la invención).

Otras formulaciones se han preparado en las proporciones indicadas en la tabla 2:

Tabla 2

	Ensayo 6 comparativo	Ensayo 7 comparativo	Ensayo 8 comparativo	Ensayo 9 comparativo	Ensayo 10 comparativo	Ensayo 11 invención
Pos ^{Vi} A (en moles de funciones Si-vinilo)	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$
POS ^H B (en moles de funciones Si-H)	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$
Catalizador C (en ppm de Pt)	61	61	59	63	64	68
Inhibidor D (en moles)	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$
Fotocebador E: Omnirad 102 (en moles)	0	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$9,40 \cdot 10^{-6}$	0	0	$9,24 \cdot 10^{-6}$
TTMSS (en moles)	0	0	0	$9,53 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-7}$
Relaciones molares:						
TTMSS / Inhibidor D	0	0	0	0,2	0,5	0,02
Fotocebador E / Inhibidor D	0	0,5	0,2	0	0	0,2
TTMSS / Fotocebador E	-	0	0	-	-	0,1
Resultado:						
Tiempo de gel (min):	24	16	17	23	22	13
Inicio de la reticulación (min):	21	13	15	20	19	10
Tiempo de empleo útil (hora):	25	23	25	20	18	20

- 20 Los resultados obtenidos a partir de los ensayos descritos en la tabla 2 confirman que la presencia de TTMSS sin el fotocebador (ensayos comparativos 9 y 10) no tiene impacto significativo sobre el inicio de reticulación y el tiempo de gel para unas relaciones molares TTMSS/inhibidor D del orden de 0,2 a 0,5. En estos casos, los tiempos de gel están comprendidos entre 22 y 24 minutos.

- 25 La adición del fotocebador E (sin adición de TTMSS) tiene un efecto más importante. Para una relación molar fotocebador E/inhibidor D de 0,5 (ensayo comparativo 7), el tiempo de gel es de 16 minutos frente a 24 minutos para la formulación de referencia (ensayo comparativo 6).

- 30 El ensayo 11 (según la invención) ilustra la influencia beneficiosa de la presencia de TTMSS y del fotocebador E. Se observa una reducción del tiempo de gel del 45% con respecto a la formulación de referencia (ensayo comparativo

6) y del 23% con respecto a la formulación que contiene sólo el fotocebador E (ensayo comparativo 8).

Otras formulaciones se han preparado en las proporciones indicadas en la tabla 3 siguiente y confirman las ventajas de la invención.

5

Tabla 3

	Ensayo 12 comparativo	Ensayo 13 invención	Ensayo 14* invención	Ensayo 15 invención	Ensayo 16 invención	Ensayo 17* invención	Ensayo 18 invención
POS ^{vi} A (en moles de funciones Si-vinilo)	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-3}$
POS ^H B (en moles de funciones Si-H)	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$
Catalizador C (en ppm de Pt)	62	63	62	63	61	62	58
Inhibidor D (en moles)	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$
Fotocebador E: Omnirad 102 (en moles)	0	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$9,34 \cdot 10^{-6}$	$9,29 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$9,34 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
TTMSS (en moles)	0	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$
<i>Relaciones molares:</i>							
TTMSS / Inhibidor D	0	0,003	0,02	0,2	0,02	0,02	0,02
Fotocebador E / Inhibidor D	0	0,2	0,2	0,2	0,02	0,2	2
TTMSS / Fotocebador E	-	0,02	0,1	1	1	0,1	0,01
<i>Resultado:</i>							
Tiempo de gel (min):	20	11	13	12	16	13	16
Inicio de la reticulación (min):	18	9	10	10	12	10	9
Tiempo de empleo útil (hora):	22	19	22	19		22	

(* los ensayos 14 y 17 son idénticos)

10 Ensayo de viabilidad con un fotocebador E de tipo II:

Se prepararon varias formulaciones en las proporciones indicadas en la tabla 4 siguiente:

Tabla 4

	Ensayo 19 comparativo	Ensayo 20 comparativo	Ensayo 21 comparativo	Ensayo 22 invención	Ensayo 23 invención
POS ^{vi} A	10 g (4 mmoles)	10 g (4 mmoles)	10 g (4 mmoles)	10 g (4 mmoles)	10 g (4 mmoles)
POS ^H B	430 mg (6,9 mmoles)	430 mg (6,9 mmoles)	430 mg (6,9 mmol)	430 mg (6,9 mmoles)	430 mg (6,9 mmoles)
Catalizador C	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)
Inhibidor D	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)
Fotocebador E: Omnirad 102	0	0	0,023 mmol	0,023 mmol	0
Fotocebador E: Esacure TZT	0	0	0	0	0,023 mmol
TTMSS	0	67 mg (0,270 mmol)	0	67 mg (0,270 mmol)	67 mg (0,270 mmol)

ES 2 674 547 T3

<i>Relación molares:</i>					
Inhibidor D / Catalizador C	86	86	86	86	86
TTMSS / Inhibidor D	0	2,2	0	2,2	2,2
Fotocebador E / Inhibidor D	0	0	0,19	0,19	0,19
TTMSS / Fotocebador E	-	-	0	11,7	11,7
<i>Resultado:</i>					
Tiempo de reticulación:	160 min	160 min	160 min	148 min	148 min

La adición de un fotocebador de tipo II tiene el mismo efecto que la adición de un fotocebador de tipo I.

REIVINDICACIONES

1. Composición de silicona endurecible que comprende:

5 A. al menos un organopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos radicales alquénilos unidos a unos átomos de silicio;

10 B. al menos un organohidrogenopolisiloxano que comprende, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio, y preferentemente al menos tres átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio;

C. al menos un catalizador de hidrosililación;

15 D. al menos un inhibidor seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos,

E. al menos un fotocebador,

20 F- el tris(trimetilsilil)silano (TTMSS).

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el inhibidor D es un inhibidor de tipo alcohol α -acetilénico seleccionado entre los compuestos de fórmula (D1) siguiente:

25
$$(R^1)(R^2)C(OH)-C\equiv CH \text{ (D1)}$$

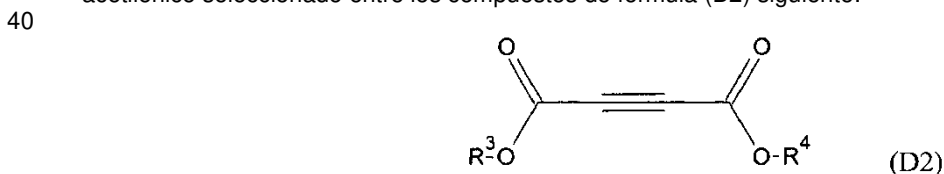
en la que:

30 - el grupo R^1 representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,

- el grupo R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,

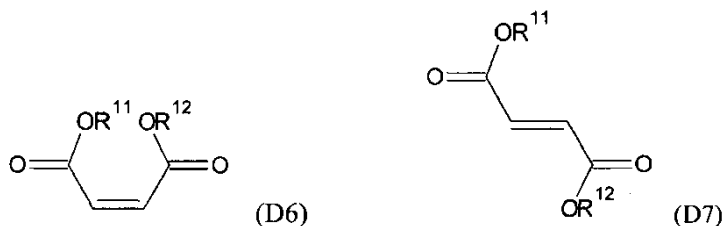
35 - o bien R^1 y R^2 constituyen, junto con el átomo de carbono al que están unido un anillo alifático de 5, 6, 7 u 8 miembros, eventualmente sustituido una o varias veces.

3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el inhibidor D es un inhibidor de tipo diéster α - α' -acetilénico seleccionado entre los compuestos de fórmula (D2) siguiente:



en la que los grupos R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo sililo.

45 4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el inhibidor D es un inhibidor de tipo maleato o fumarato seleccionado entre los compuestos de fórmulas (D6) y (D7) siguientes:



50 en las que R^{11} y R^{12} , idénticos o diferentes, representan independientemente el uno del otro un grupo alquilo o alquénilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo, pudiendo dichos grupos alquilos, alquénilos, cicloalquilos, (cicloalquil)alquilos, arilos y arilalquilos estar sustituidos con un grupo alcoxi.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que comprende al menos un fotocebador E de tipo I, y más preferiblemente al menos una alfa-hidroxi-acetofenona, o al menos un fotocebador E de tipo II, y más preferiblemente al menos una benzofenona o una mezcla de varias benzofenonas.
- 5 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las relaciones molares entre el inhibidor D, el fotocebador E y el TTMSS son tales que:
 - 10 - la relación molar entre el TTMSS y el inhibidor D está comprendida entre 0,0001 y 20, de manera más preferida entre 0,001 y 5, y de manera aún más preferida entre 0,001 y 3; y/o
 - la relación molar entre el TTMSS y el fotocebador E está comprendida entre 0,001 y 10, de manera más preferida entre 0,005 y 5, y de manera aún más preferida entre 0,01 y 2.
- 15 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que, cuando el catalizador C comprende platino, la cantidad de inhibidor D representa entre 10 ppm y 2000 ppm en peso, de manera más preferida entre 20 ppm y 1000 ppm en peso, con respecto al peso de platino.
- 20 8. Procedimiento de preparación de un revestimiento de silicona, preferentemente de un revestimiento de silicona anti-adherente, sobre un sustrato que comprende las etapas que consisten en recubrir dicho sustrato con la composición de silicona endurecible tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y endurecer esta composición por irradiación.
- 25 9. Procedimiento de preparación de materiales elastómeros duros que consiste en provocar el endurecimiento de la composición de silicona endurecible tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 por irradiación y eventualmente por calentamiento de dicha composición.
- 30 10. Utilización de una mezcla de un inhibidor seleccionado entre los alcoholes α -acetilénicos, los diésteres α - α' -acetilénicos, los compuestos conjugados, eno-ino, las cetonas α -acetilénicas, los acrilonitrilos, los maleatos, los fumaratos y las mezclas de estos, de un fotocebador y de TTMSS como sistema de inhibición en una composición de silicona endurecible.

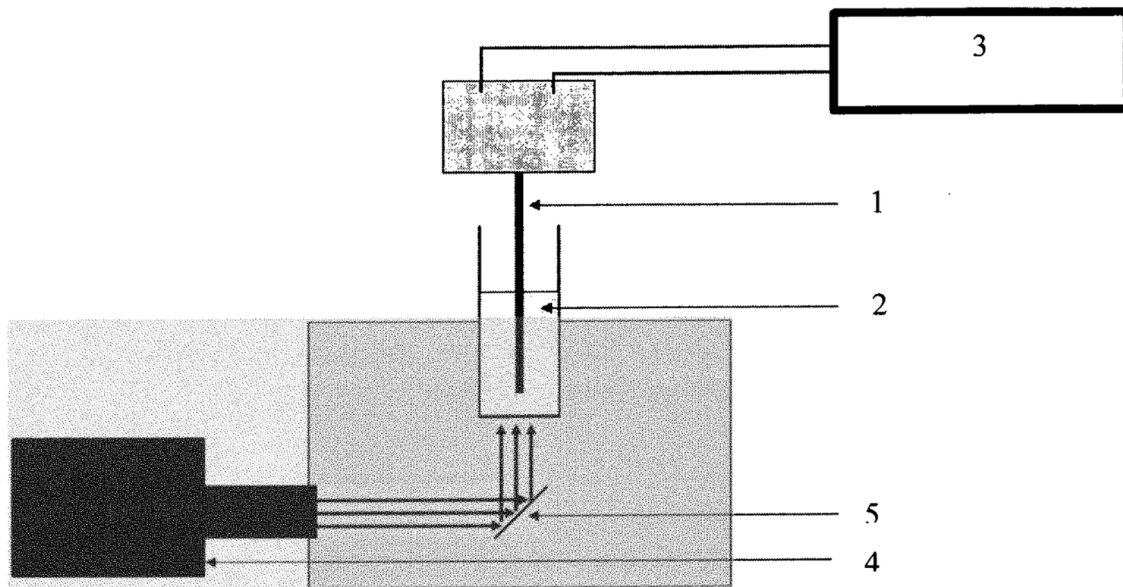


Figura 1

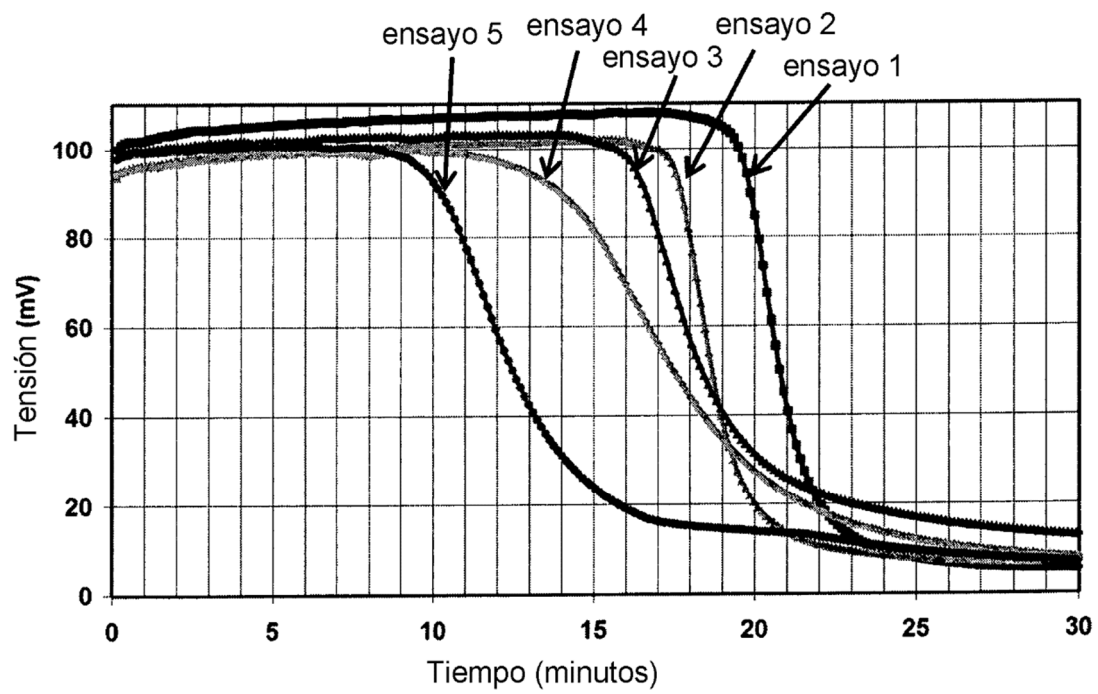


Figura 2