

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 961**

51 Int. Cl.:

C08L 83/08 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2020** **PCT/EP2020/074337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2022** **WO22048730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2020** **E 20765003 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 4208509**

54 Título: **Masas reticulables a base de compuestos de organosilicio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.10.2024

73 Titular/es:

WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Gisela-Stein-Straße 1
81671 München, DE

72 Inventor/es:

SCHÖLEY, PETER y
SCHEIM, UWE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 980 961 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

Masas reticulables a base de compuestos de organosilicio

5 La invención se refiere a masas a base de compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de condensación, a procedimientos para su preparación y a su uso como selladores, en particular para su uso con piedras naturales.

10 Ya se conocen masas de sellado monocomponentes (masas de sellado RTV1), que pueden almacenarse bajo la exclusión de agua y endurecerse a temperatura ambiente con eliminación de alcoholes para formar elastómeros. Estos productos se utilizan en grandes cantidades, por ejemplo en la industria de la construcción. La base de estas mezclas son los organopolisiloxanos que portan grupos alcoxi como sustituyentes reactivos hidrolizables. Estos polidimetilsiloxanos reactivos se obtienen normalmente mediante el llamado endcapping, que es la reacción de polidimetilsiloxanos terminados en OH con organiloxisilanos en presencia de catalizadores. Para ello se remite, p. ej.,
15 al documento US-A 5.055.502. Para suprimir reacciones secundarias de la endcapping (extensión de cadena y reticulación), los organiloxisilanos deben emplearse siempre en gran exceso, referido a los grupos OH de los polidimetilsiloxanos terminados en OH. Como resultado, estos polímeros organiloxi siempre contienen organiloxisilanos en exceso. También se ha demostrado que una endcapping normalmente solo puede llevarse a cabo con organiloxisilanos muy reactivos tales como metiltrimetoxisilano o viniltrimetoxisilano, sin que se aparezcan
20 equilibrios.

Otros silanos reactivos que también se utilizan son metiltrietoxisilano (MTEO) o viniltrietoxisilano (VTEO). Sin embargo, estos dos últimos silanos son tan poco reactivos que solo se pueden utilizar de forma limitada en el bloqueo terminal de polidimetilsiloxanos terminados en OH de cadena larga, como se puede desprender del documento US-B2
25 10647822. Sin embargo, estos silanos encuentran aplicación muy bien como aditivos adicionales tales como, p. ej., captadores de agua, para aumentar la estabilidad al almacenamiento o también como material de soporte para otros ingredientes activos tales como, p. ej., estabilizadores o catalizadores.

El perfil de requisitos para las masas de sellado RTV1 es amplio, pero lo que se desea especialmente son productos
30 que se endurezcan lo más rápido posible después de un tiempo de procesamiento determinado. Junto a los catalizadores utilizados en la masa de sellado RTV1, es decisiva en este caso, ante todo, la reactividad de los reticulantes empleados. En particular, los compuestos de estaño y titanio empleados habitualmente conducen de manera desventajosa a problemas de estabilidad al almacenamiento o a amarilleamientos no deseados. Por lo tanto, se están haciendo esfuerzos para limitar las cantidades de catalizadores utilizados en la masa de sellado RTV1. Sin
35 embargo, entonces no se puede prescindir del empleo de silanos muy reactivos.

Además, estas masas de sellado pueden contener cargas, plastificantes, reticulantes y diversos aditivos.

Adicionalmente, es habitual utilizar alquilsilanos funcionalizados como los denominados inductores de la adherencia.
40 Un ejemplo típico de esto es el empleo de aminopropiltrimetoxisilano.

Por supuesto, todos estos alcoxisilanos contenidos en las masas de sellado RTV1, junto al metiltrimetoxisilano, también pueden influir en las propiedades de endurecimiento, tal como el tiempo de formación de la piel, la resistencia temprana y el endurecimiento completo. Sin embargo, esta influencia es muy pequeña y normalmente puede ignorarse.
45 Sin embargo, cuando se utilizan estos silanos en las masas de sellado RTV1 descritas, se producen desventajas en la producción, en el almacenamiento y en el uso.

Una desventaja decisiva de las masas de sellado RTV1 conocidas hasta ahora consiste en que los sustratos adyacentes a la masa de sellado RTV1, en particular piedras naturales, pueden contaminarse durante la unión. Esto se debe principalmente a plastificantes que no están integrados en la matriz polimérica. Pueden migrar fuera de la masa de sellado y formar un borde de color oscuro y de apariencia grasienta en la superficie de contacto con el sustrato.
50

Una solución conocida a este problema es el uso de plastificantes de cadena muy corta, como da a conocer el documento DE-B 102 27 590. Sin embargo, se ha demostrado que existe otro tipo de contaminación que solo se manifiesta cuando el sustrato se moja. Las zonas adyacentes a la masa de sellado se vuelven tan hidrófobas que el agua no las moja y luego resaltan en un color mucho más claro que el resto del sustrato. Este fenómeno es independiente del plastificante que se emplee. También ocurre cuando no se añade plastificante alguno.
55

A diferencia de los organiloxisilanos muy reactivos arriba descritos, los organiloxisilanos con pesos moleculares elevados se caracterizan por bajas reactividades, ya que presentan tanto radicales organilo de cadena larga unidos directamente al silicio como radicales organiloxi de cadena larga.
60

El documento CN 103 484 056 B da a conocer una masa reticulable por reacción de condensación, que se puede producir utilizando un organopolisiloxano con grupos dialcoxisililo o trialcóxisililo en ambos extremos y una viscosidad superior a 6 Pa.s, morfolinilmetiltrimetoxisilano, un catalizador de estaño y uno o más alcoxisilanos funcionales.
65

Objeto de la invención son masas que pueden reticularse mediante reacción de condensación y que pueden producirse utilizando

(A) organopolisiloxanos de la fórmula



en donde

los R pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, los R¹ pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, los R² pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, a puede ser igual o diferente y es 0 o 1, preferiblemente 1, y

n es un número entero de 380 a 2000,

con la condición de que la viscosidad, determinada según el método indicado en la memoria, sea superior o igual a 6000 mPas a 25 °C y en el caso de R¹ se trata de un radical fenilo, un radical CH₂-NR⁶R⁵ o el radical CH₂NR¹¹, en donde R⁵ significa radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono,

R⁶ significa átomo de hidrógeno o el radical R⁵ y R¹¹ significa radicales hidrocarbonados divalentes que pueden estar interrumpidos por heteroátomos,

(B1) silanos de la fórmula



en donde

R³ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, unido a SiC, eventualmente sustituido,

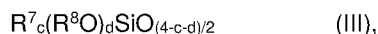
R⁴ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, eventualmente sustituido, y

b es 2, 3 o 4, preferentemente 2 o 3,

) con la condición de que el peso molecular de los silanos de la fórmula (II) sea superior a 195 g/mol

y, eventualmente,

) (B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula



en donde

R⁷ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, unido a SiC, eventualmente sustituido,

R⁸ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, eventualmente sustituido,

c es 0, 1 o 2 y

d es 0, 1, 2 o 3,

con la condición de que en la fórmula (III) la suma sea c+d≤3, al menos 2 grupos (R⁸O) estén presentes en los compuestos de silicio y la viscosidad a 25 °C sea inferior a 2000 mPas,

con la condición de que las masas según la invención contengan compuestos de organosilicio con un peso molecular inferior o igual a 195 g/mol como máximo, en cantidades inferiores al 0,5 % en peso, preferentemente en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, en cada caso referido al organopolisiloxano (A).

Ejemplos de radicales R son radicales alquilo, tales como el radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, terc.-pentilo; radicales hexilo tales como el radical n-hexilo; radicales heptilo tales como el radical n-heptilo; radicales octilo tales como el radical n-octilo y radicales isooctilo

tales como el radical 2,2,4-trimetilpentilo; radicales nonilo tales como el radical n-nonilo; radicales decilo tales como el radical n-decilo; radicales dodecilo tales como el radical n-dodecilo; radicales octadecilo tales como el radical n-octadecilo; radicales cicloalquilo tales como radicales ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y metilciclohexilo; radicales alquenilo, tales como el radical vinilo, 1-propenilo y 2-propenilo; radicales arilo, tales como el radical fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo; radicales alcarilo tales como radicales o-, m-, p-tolilo; radicales xililo y radicales etilfenilo; y radicales aralquilo, tales como el radical bencilo, el radical α -feniletilo y el radical β -feniletilo.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R se trata de radicales hidrocarbonados monovalentes con 1 a 18 átomos de carbono, de forma especialmente preferida de radicales metilo, vinilo o fenilo, en particular el radical metilo.

Ejemplos de radicales R^1 son el radical fenilo, el radical $-\text{CH}_2-\text{NR}^6\text{R}^{5'}$ o el radical $\text{CH}_2\text{NR}^{11'}$, en donde $\text{R}^{5'}$ significa radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono, R^6 significa átomo de hidrógeno o el radical $\text{R}^{5'}$ y $\text{R}^{11'}$ significa radicales hidrocarbonados divalentes que pueden estar interrumpidos por heteroátomos.

En particular, en el caso del radical R^1 se trata del radical $-\text{CH}_2-\text{NR}^6\text{R}^{5'}$ o el radical $\text{CH}_2\text{NR}^{11'}$, teniendo $\text{R}^{5'}$, R^6 y $\text{R}^{11'}$ los mismos significados que antes, de manera muy particularmente preferida, se trata de $-\text{CH}_2-\text{N}[(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Bu})_2$ o $-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{cHex})$, en donde Bu significa n-butilo y cHex significa ciclohexilo.

Ejemplos de radicales R^5 y $\text{R}^{5'}$ son, independientemente entre sí, los radicales hidrocarbonados indicados para R.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R^5 y $\text{R}^{5'}$, independientemente entre sí, se trata del radical metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, ciclohexilo o fenilo, de manera especialmente preferida del radical n-butilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados R^6 y $\text{R}^{6'}$ son, independientemente entre sí, los radicales hidrocarbonados indicados para R.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R^6 y $\text{R}^{6'}$, independientemente entre sí, se trata del átomo de hidrógeno, del radical metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo o ciclohexilo, de manera especialmente preferida del radical n-butilo.

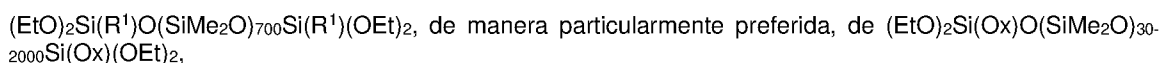
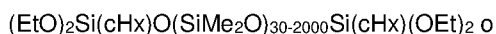
Ejemplos de radicales divalentes R^{11} y $\text{R}^{11'}$ son, independientemente entre sí, radicales alquileno, tales como el radical propan-1,3-diilo, butan-1,4-diilo, butan-1,3-diilo, 2-metilpropan-1,3-diilo, pentan-1,5-diilo, pentan-1,4-diilo, 2-metilbutan-1,4-diilo, 2,2-dimetilpropan-1,3-diilo, hexan-1,6-diilo, heptan-1,7-diilo, octan-1,8-diilo y 2-metilheptan-1,7-diilo y 2,2,4-trimetilpentan-1,5-diilo; radicales alquenileno, tales como el radical propen-1,3-diilo, así como radicales $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R^{11} y $\text{R}^{11'}$, independientemente entre sí, se trata de radicales hidrocarbonados divalentes con 4 a 6 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos con heteroátomos, preferiblemente oxígeno $-\text{O}-$ o nitrógeno $-\text{NH}-$, de manera especialmente preferida se trata de $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Ejemplos de radicales R^2 son los radicales monovalentes indicados para R.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R^2 se trata de radicales alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de forma especialmente preferida de radicales metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, en particular del radical metilo o el radical etilo.

Preferiblemente, en el caso de los organopolisiloxanos (A) empleados según la invención se trata de



(EtO)₂Si(cHx)O(SiMe₂O)₃₀₋₂₀₀₀Si(cHx)(OEt)₂, en particular de

(EtO)₂Si(Ox)O(SiMe₂O)₃₀₋₂₀₀₀Si(Ox)(OEt)₂, en donde Me es igual a radical metilo, Et es igual a radical etilo, Ox es igual a CH₂-N[(CH₂)₂]₂O, DBA es igual a -CH₂-N(nBu)₂, cHx es igual a CH₂-NH(cHex), Bu es igual a radical n-butilo y cHex es igual a radical ciclohexilo, así como R¹ significa Me, Et, radical vinilo, radical fenilo, DBA, Ox o cHx y tiene un significado idéntico dentro de los distintos compuestos.

Los organopolisiloxanos (A) empleados según la invención tienen una viscosidad de preferentemente 6000 a 350000 mPas, de forma especialmente preferente de 20000 a 120000 mPas, en cada caso a 25 °C.

En el caso de los organopolisiloxanos (A) se trata de productos disponibles comercialmente o bien pueden producirse según métodos habituales en la química del silicio.

Ejemplos de radicales R³ son los radicales indicados para R.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R³ se trata de radicales hidrocarbonados lineales, ramificados o cíclicos, con 1 a 16 átomos de carbono o de radicales hidrocarbonados monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono, sustituidos con grupos amino en el átomo de carbono unido al átomo de silicio, de manera especialmente preferida de radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, con 1 a 8 átomos de carbono, radical vinilo, radical fenilo, radical -CH₂-NR⁶R⁵ o el radical CH₂NR¹¹, en donde R⁵ significa radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono, R⁶ significa un átomo de hidrógeno o el o radical R⁵ y R¹¹ significa radicales hidrocarbonados divalentes que pueden estar interrumpidos con heteroátomos.

Ejemplos de radicales R⁴ son los radicales indicados para R.

Preferiblemente, en el caso de los radicales R⁴ se trata de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo o isobutilo, de forma especialmente preferente se trata de etilo, n-propilo o isopropilo.

Ejemplos del componente (B1) empleado eventualmente según la invención son n-hexiltrimetoxisilano, n-heptiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-noniltrimetoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-butiltriethoxisilano, n-pentiltriethoxisilano, n-hexiltriethoxisilano, n-heptiltriethoxisilano, n-octiltriethoxisilano, n-noniltriethoxisilano, n-deciltriethoxisilano, n-hexadeciltriethoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, metiltri-n-propoxisilano, etiltri-n-propoxisilano, n-propiltri-n-propoxisilano, n-butiltri-n-propoxisilano, n-pentiltri-n-propoxisilano, n-Hexiltri-n-propoxisilano, n-heptiltri-n-propoxisilano, n-octiltri-n-propoxisilano, n-noniltri-n-propoxisilano, n-deciltri-n-propoxisilano, n-hexadeciltri-n-propoxisilano, ciclohexiltri-n-propoxisilano, feniltri-n-propoxisilano, metiltriisopropoxisilano, etiltriisopropoxisilano, n-propiltriisopropoxisilano, n-butiltriisopropoxisilano, n-pentiltriisopropoxisilano, n-hexiltriisopropoxisilano, n-heptiltriisopropoxisilano, n-octiltriisopropoxisilano, n-noniltriisopropoxisilano, n-deciltriisopropoxisilano, n-hexadeciltriisopropoxisilano, ciclohexiltriisopropoxisilano, feniltriisopropoxisilano, 2,2,4-trimetilpentiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano, 2,2,4-trimetilpentiltriethoxisilano, (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltriethoxisilano, N,N-di-n-butilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltrimetoxisilano, N,N-di-n-butilaminometiltrimetoxisilano y N-ciclohexilaminometiltrimetoxisilano.

Preferiblemente, en el caso de los silanos (B1) empleados según la invención se trata de tetraetoxisilano, 2,2,4-trimetilpentiltrimetoxisilano, (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano o n-hexadeciltrimetoxisilano.

En el caso del componente (B1) se trata de productos disponibles comercialmente o bien pueden producirse según métodos habituales en la química del silicio.

Las composiciones según la invención contienen el componente (B1) en cantidades preferentemente de 0,5 a 7 partes en peso, de forma especialmente preferente de 1 a 3,5 partes en peso, referido en cada caso a 100 partes en peso del componente (A).

Ejemplos de radicales R⁷ son los radicales indicados para R.

Preferiblemente en el caso de los radicales R⁷ se trata del radical metilo o del radical 2,2,4-trimetilpentilo.

Ejemplos de radicales R⁸ son los radicales indicados para R.

Preferiblemente en el caso de los radicales R⁸ se trata del radical metilo o del radical etilo, preferiblemente del radical metilo.

Ejemplos preferidos de compuestos de silicio (B2) empleados eventualmente según la invención son

EtO(SiMe₂O)₃SiR⁷(OEt)₂,

(EtO(SiMe₂O)₃)₂SiR⁷(OEt),

5 MeO(SiMe₂O)₃SiR⁷(OMe)₂,

(MeO(SiMe₂O)₃)₂SiR⁷OMe),

EtO(SiMe₂O)₃SiR⁷(OEt)O(SiMe₂O)₃SiR⁷(OEt)₂,

10 MeO(SiMe₂O)₃SiR⁷(OMe)O(SiMe₂O)₃SiR⁷(OMe)₂

EtO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OEt)₂,

15 (EtO(SiMe₂O)_x)₂Si(iOct)(OEt),

MeO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OMe)₂,

20 (MeO(SiMe₂O)_x)₂Si(iOct)(OMe),

EtO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OEt)O(SiMe₂O)₃Si(iOct)(OEt)₂,

MeO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OMe)O(SiMe₂O)₃Si(iOct)(OMe)₂,

25 [(EtO)₃SiO_{1/2}][(EtO)₂SiO_{2/2}][(EtO)SiO_{3/2}][SiO_{4/2}] o

[(EtO)₂SiMeO_{1/2}][(EtO)SiMeO_{2/2}][MeSiO_{3/2}],

30 siendo Me igual a radical metilo, Et igual a radical etilo, iOct igual a radical 2,2,4-trimetilpentilo, x = 1-9 y R⁷ igual a radicales hidrocarbonados alifáticos de cadena lineal, ramificada o cíclica, con 2 a 8 átomos de carbono, en donde los radicales R⁷ dentro de los distintos compuestos tienen un significado idéntico.

De manera particularmente preferida, en el caso de los compuestos de silicio (B2) empleados eventualmente según la invención se trata de MeO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OMe)₂, (MeO(SiMe₂O)_x)₂Si(iOct)(OMe),
35 MeO(SiMe₂O)_xSi(iOct)(OMe)O(SiMe₂O)₃Si(iOct)(OMe)₂, [(EtO)₃SiO_{1/2}]_{0,37}[(EtO)₂SiO_{2/2}]_{0,41}[(EtO)SiO_{3/2}]_{0,20}[SiO_{4/2}]_{0,02} o [(EtO)₂SiMeO_{2/2}]_{0,18}[(EtO)SiMeO_{2/2}]_{0,48}[MeSiO_{3/2}]_{0,34} con Me igual a radical metilo, Et igual a radical etilo, iOct igual a radical 2,2,4-trimetilpentilo y x = 1-9.

Los compuestos de silicio (B2) empleados eventualmente según la invención tienen una viscosidad preferentemente de 5 a 15 mPas a 25 °C.

Preferiblemente, los compuestos de silicio (B2), eventualmente empleados según la invención, tienen un peso molecular superior a 195 g/mol.

45 En particular, los compuestos de silicio (B2) eventualmente empleados tienen la composición media [R⁷(OMe)₂O_{1/2}]_e[R⁷Si(OMe)₂O_{2/2}]_f[R⁷SiO_{3/2}]_g[Me₂SiO_{2/2}]_h[Me₂Si(OMe)₂O_{1/2}]_i, en donde e = 0,05-0,15, f = 0,10-0,20, g = 0,00-0,10, h = 0,40-0,65 e i = 0,10-0,30, con e+f+g < h+i y e+f+g+h+i = 1 con Me igual a radical metilo y R⁷ igual al significado arriba mencionado.

50 Los compuestos de silicio (B2) eventualmente empleados se pueden preparar mediante métodos comunes en la química del silicio tales como, p. ej., equilibrando polidimetilsiloxanos con trialcóxidosilanos bajo catálisis básica.

En el caso de que las composiciones según la invención contengan el componente (B2), se trata de cantidades preferentemente de 1 a 20 partes en peso, de forma especialmente preferida de 1 a 10 partes en peso, en particular de 2 a 6 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso del componente (A).

Adicionalmente a los componentes (A), (B1) y eventualmente (B2), las masas según la invención pueden contener entonces todas las sustancias que se han empleado hasta ahora en composiciones que pueden reticularse mediante reacción de condensación, tales como, p. ej., inductores de la adherencia (C), aceleradores del endurecimiento (D),
60 plastificantes (E), cargas (F) y aditivos (G).

Como inductores de la adherencia (C) se pueden utilizar todos los inductores de la adherencia que se hayan utilizado también hasta ahora en masas reticulables mediante reacción de condensación.

65 En el caso de los inductores de la adherencia (C) se trata preferentemente de organiloxisilanos con grupos glicidoxi, amino, ureido, acriloxi o metacriloxi, así como sus condensados parciales.

Ejemplos de inductores de la adherencia (C) son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, 3-aminopropildietoximetilsilano, 3-(2-aminoetil)aminopropildimetoximetilsilano y 3-(2-aminoetil)aminopropildietoximetilsilano.

En el caso de que las masas según la invención contengan inductores de la adherencia (C), se trata de cantidades preferentemente de 0,5 a 5,0 partes en peso, de forma especialmente preferida de 1 a 3 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso del componente (A).

Como aceleradores del endurecimiento (D) se pueden utilizar todos los aceleradores del endurecimiento que se emplean también hasta ahora en masas reticulables mediante reacción de condensación.

Ejemplos de aceleradores del endurecimiento (D) son compuestos de titanio tales como, por ejemplo, titanato de tetrabutilo o tetraisopropilo, o quelatos de titanio, tales como bis(etilacetoacetato)diisobutoxititanio, o compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de di-n-butilestano y diacetato de di-n-butilestano, óxido de di-n-butilestano, diacetato de dimetilestano, dilaurato de dimetilestano, dineodecanoato de dimetilestano, óxido de dimetilestano, diacetato de di-n-octilestano, dilaurato de di-n-octilestano, óxido de di-n-octilestano, así como productos de reacción de estos compuestos con alcoxisilanos, tales como el producto de reacción de diacetato de di-n-butilestano con tetraetoxisilano, en donde se prefieren diacetato de di-n-octilestano, dilaurato de di-n-octilestano, óxido de di-n-octilestano, productos de reacción del óxido de di-n-octilestano con tetraetoxisilano, titanato de tetrabutilo, titanato de tetraisopropilo o bis(etilacetoacetato)diisobutoxititanio.

En el caso de que las masas según la invención contengan aceleradores del endurecimiento (D), se trata de cantidades preferentemente de 0,001 a 20 partes en peso, de forma especialmente preferida de 0,001 a 1 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso del componente (A).

Ejemplos de plastificantes (E) eventualmente empleados son dimetilpolisiloxanos líquidos a temperatura ambiente y bloqueados en el extremo por grupos trimetilsiloxi, en particular con viscosidades a 25 °C en el intervalo entre 5 y 1000 mPas, así como hidrocarburos de alto punto de ebullición tales como, por ejemplo, aceites de parafina o aceites minerales compuestos de unidades nafténicas y parafínicas.

En el caso de que las masas según la invención contengan componente (E), se trata de cantidades preferentemente de 5 a 30 partes en peso, preferentemente de 5 a 25 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de siloxanos (A). Preferiblemente, las composiciones según la invención no contienen plastificante (E).

En el caso de las cargas (F) eventualmente empleadas en las masas según la invención se puede tratar de cualesquiera cargas arbitrarias, hasta ahora conocidas.

Ejemplos de cargas (F) eventualmente empleadas son cargas (F) no reforzantes, es decir, cargas con una superficie según BET de hasta 20 m²/g, tales como cuarzo, tierra de diatomeas, silicato de calcio, silicato de zirconio, zeolitas, polvos de óxidos metálicos, tales como óxidos de aluminio, titanio, hierro o zinc o bien sus óxidos mixtos, sulfato de bario, carbonato de calcio, yeso, nitrato de silicio, carburo de silicio, nitrato de boro, polvo de vidrio y material sintético tal como polvo de poliácridonitrilo; cargas de refuerzo, es decir, cargas con una superficie según BET superior a 20 m²/g tales como greda precipitada y negro de carbono, tal como negro de horno y negro de acetileno; ácido silícico, tal como ácido silícico preparado por vía pirógena y ácido silícico precipitado; cargas en forma de fibras, tales como fibras de material sintético.

Preferiblemente, en el caso de las cargas (F) eventualmente empleadas se trata de carbonato de calcio o ácido silícico, de manera especialmente preferida de ácido silícico o una mezcla de ácido silícico y carbonato de calcio.

Tipos de carbonato de calcio (F) preferidos son molidos o precipitados y, eventualmente, tratados en superficie con ácidos grasos tales como ácido esteárico o sus sales. En el caso del ácido silícico preferido se trata preferentemente de ácido silícico pirógeno.

En el caso de que las masas según la invención contengan cargas (F), se trata de cantidades preferentemente de 10 a 150 partes en peso, de forma especialmente preferida de 10 a 130 partes en peso, en particular de 10 a 100 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de organopolisiloxanos (A). Las masas según la invención contienen preferentemente carga (F).

Ejemplos de aditivos (G) son pigmentos, colorantes, aromatizantes, inhibidores de la oxidación, agentes para influir en las propiedades eléctricas, tales como negro de carbono conductor, agentes ignífugos, fotoprotectores, biocidas, tales como fungicidas, bactericidas y acaricidas, agentes productores de células, p. ej., azodicarbonamida, estabilizadores térmicos, agentes depuradores tales como silazanos o sillamidas que contienen Si-N, p. ej., N,N'-bis-

trimetilsilil-urea o hexametildisilazano, co-catalizadores, tales como ácidos de Lewis y Brönsted, p. ej., ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y ésteres de ácidos fosfónicos, agentes tixotrópicos tales como, por ejemplo, polietilenglicol terminado en OH por un lado o por ambos lados o aceite de ricino endurecido, agentes para una regulación adicional del módulo tales como polidimetilsiloxanos con un grupo extremo OH, así como siloxanos arbitrarios que sean diferentes de los componentes (A), (B) y (C).

En el caso de que las masas según la invención contengan aditivos (G), se trata de cantidades preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso, de forma especialmente preferida de 0,1 a 15 partes en peso, en particular de 0,1 a 10 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de organopolisiloxanos (A). Preferiblemente, las masas según la invención contienen componente (G).

En el caso de los distintos componentes de las masas según la invención puede tratarse en cada caso de un tipo de un componente de este tipo o también de una mezcla a base de al menos dos tipos diferentes de componentes de este tipo.

Preferiblemente, para producir las masas según la invención no se emplean componentes distintos de los componentes (A) a (G).

Preferiblemente, en el caso de las masas según la invención se trata de aquellas que se pueden producir utilizando

- (A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),
- (B1) silanos de la fórmula (II),
- (B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula (III),
- eventualmente (C) inductores de la adherencia,
- eventualmente (D) aceleradores del endurecimiento,
- eventualmente (E) plastificantes,
- eventualmente (F) cargas y
- eventualmente (G) aditivos.

De manera particularmente preferible, en el caso de las masas según la invención se trata de aquellas que se pueden producir utilizando

- (A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),
- (B1) silanos de la fórmula (II),
- (B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula (III),
- (C) inductores de la adherencia,
- eventualmente (D) aceleradores del endurecimiento,
- eventualmente (E) plastificantes,
- eventualmente (F) cargas y
- eventualmente (G) aditivos.

En particular, en el caso de las masas según la invención se trata de aquellas que se pueden producir utilizando

- (A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),
- (B1) silanos de la fórmula (II),
- (B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula (III),
- (C) inductores de la adherencia,
- (D) aceleradores del endurecimiento,

eventualmente (E) plastificantes,

(F) cargas y

eventualmente (G) aditivos.

En una forma de realización particularmente preferida, en el caso de las masas según la invención se trata de aquellas que se pueden producir utilizando

(A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),

(B1) silanos de la fórmula (II),

(B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula (III),

(C) inductores de la adherencia,

(D) aceleradores del endurecimiento,

(F) cargas y

eventualmente (G) aditivos,

con la condición de que estén libres de plastificantes (E).

En otra forma de realización preferida, en el caso de las masas según la invención se trata de aquellas que se pueden producir utilizando

(A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),

(B1) silanos de la fórmula (II),

(B2) siloxanos formados por unidades de la fórmula (III),

(C) inductores de la adherencia,

(D) aceleradores del endurecimiento,

(F) cargas y

(G) aditivos,

con la condición de que estén libres de plastificantes (E).

Para preparar las masas según la invención, todos los componentes se pueden mezclar entre sí en cualquier orden. Esta mezcla puede tener lugar a temperatura ambiente y a la presión de la atmósfera circundante, es decir, aproximadamente 900 a 1100 hPa. Si se desea, esta mezcla puede tener lugar también a temperaturas más altas, p. ej., a temperaturas en el intervalo de 35 a 135 °C. Además, es posible mezclar temporal o continuamente a presión reducida, tal como, p. ej., a una presión absoluta de 30 a 500 hPa, para eliminar compuestos volátiles o aire.

La mezcla según la invención tiene lugar preferentemente bajo la mayor exclusión posible de agua, es decir, utilizando materias primas que presentan un contenido de agua preferentemente inferior a 10000 mg/kg, preferentemente inferior a 5000 mg/kg, en particular inferior a 1000 mg/kg. Durante el proceso de mezcla se utiliza preferentemente aire seco o gas protector tal como nitrógeno, presentando el gas respectivo un contenido de humedad preferentemente inferior a 10000 pg/kg, preferentemente inferior a 1000 µg/kg, en particular inferior a 500 µg/kg. Después de la producción, las masas se envasan preferentemente en recipientes estancos a la humedad disponibles comercialmente tales como, p. ej., cartuchos, bolsas tubulares, cubos y barriles.

En un modo de proceder preferido, primero se mezclan entre sí los componentes (A), (B), eventualmente (C) y (E), luego se añaden eventualmente cargas (F) y finalmente se añaden eventualmente otros componentes (D) y (G), en donde la temperatura al mezclar preferentemente no supere 60 °C.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir la masa según la invención mediante mezcla de los distintos componentes.

El procedimiento según la invención puede tener lugar de forma continua, discontinua o semicontinua según procedimientos conocidos y utilizando sistemas de aparatos conocidos.

5 Las masas según la invención o bien producidas según la invención se pueden almacenar bajo la exclusión de humedad y se pueden reticular si penetra humedad.

10 El contenido habitual de agua del aire es suficiente para reticular las composiciones según la invención. La reticulación de las masas según la invención tiene lugar preferentemente a temperatura ambiente. Si se desea, también se puede llevar a cabo a temperaturas superiores o inferiores a la temperatura ambiente, p. ej., de -5 °C a 15 °C o de 30 °C a 50 °C y/o utilizando concentraciones de agua que superen el contenido normal de agua del aire.

La reticulación se lleva a cabo preferentemente a una presión de 100 a 1100 hPa, en particular a la presión de la atmósfera circundante, es decir, aproximadamente de 900 a 1100 hPa.

15 Otro objeto de la presente invención son cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de la masa según la invención.

20 Los cuerpos moldeados según la invención tienen una tensión con un alargamiento del 100 % preferentemente inferior a 0,4 MPa, medida en probetas de tipo 2 según la Norma ISO 37.

Las masas según la invención se pueden emplear para todos los fines para los que se pueden emplear masas que se pueden almacenar bajo la exclusión de agua y que se reticular para formar elastómeros al penetrar agua a temperatura ambiente.

25 Sorprendentemente se encontró que utilizando exclusivamente silanos con pesos moleculares superiores a 195 g/mol se pueden producir masas de sellado con buena reactividad y alta estabilidad al almacenamiento.

30 Además, se demostró, sorprendentemente, que las masas reticulables a base exclusivamente de silanos con pesos moleculares elevados no conducen a una contaminación de la zona del borde en las juntas de piedra natural, incluso si no contienen al mismo tiempo plastificantes no reactivos. No era de esperar que efectos indeseables de este tipo pudieran evitarse por completo mediante un aumento relativamente pequeño de los pesos moleculares. Por el contrario, el experto en la técnica esperaba que los alcoxisilanos con pesos moleculares elevados dispusieran de más tiempo para poder difundirse de la masa de sellado durante el endurecimiento de la masa de sellado RTV1 debido a su menor reactividad. Con ello, tendería a potenciarse el efecto de la contaminación de la zona del borde mediante la hidrofobización de la superficie de la piedra natural, especialmente también porque radicales alquilo más largos aumentan adicionalmente el efecto de hidrofobización.

40 Por lo tanto, las masas según la invención son ideales, por ejemplo, como masas de sellado para juntas, incluidas juntas que discurren verticalmente, y espacios vacíos similares de, p. ej., 10 a 40 mm de anchura libre, p. ej., de edificios, vehículos terrestres, anfibios o aéreos, o como pegamentos o masas de enmasillado, p. ej., en la construcción de ventanas o en la producción de vitrinas, así como, por ejemplo, para la producción de revestimientos protectores, incluidos aquellos para superficies que están constantemente expuestas al agua dulce o de mar o de revestimientos que evitan el deslizamiento o de cuerpos moldeados elásticos.

45 Las masas según la invención tienen la ventaja de que son fáciles de producir y se caracterizan por una estabilidad al almacenamiento muy alta.

Además, las masas según la invención tienen la ventaja de que muestran una manipulabilidad muy buena en la aplicación y presentan excelentes propiedades de procesamiento en una pluralidad de aplicaciones.

50 Las composiciones reticulables según la invención tienen la ventaja de que el módulo se puede ajustar de forma preestablecida.

55 Las masas reticulables según la invención tienen la ventaja de que se adhieren muy bien a una pluralidad de sustratos.

Las masas reticulables según la invención tienen la ventaja de que no provocan contaminación alguna de las zonas del borde de los sustratos adyacentes. En particular, son ideales para rejuntar piedras naturales y artificiales sin ensuciar las zonas marginales.

60 Las masas reticulables según la invención tienen la ventaja de que son muy económicas en cuanto a los materiales utilizados.

65 En los ejemplos que se describen más adelante, todos los datos sobre la viscosidad se refiere a una temperatura de 25 °C. A menos que se indique lo contrario, los ejemplos siguientes se llevan a cabo a una presión de la atmósfera circundante, es decir, aproximadamente a 1000 hPa, y a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente a 23 °C, o bien a una temperatura que se produce cuando los reaccionantes se combinan a temperatura ambiente sin

calentamiento o enfriamiento adicional, así como a una humedad relativa del aire de aproximadamente 50 %. Además, a menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes se refieren al peso.

5 La resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y la tensión al 100 % de alargamiento se determinan según la Norma ISO 37 en probetas del tipo 2.

10 En el marco de la presente invención se mide la viscosidad dinámica de los compuestos de organosilicio según la Norma DIN 53019. En este caso, se procedió de la siguiente forma: A menos que se indique lo contrario, la viscosidad se mide a 25 °C mediante un reómetro rotacional "Physica MCR 300" de la compañía Anton Paar. En este caso, para viscosidades de 1 a 200 mPa·s se utiliza un sistema de medición de cilindro coaxial (CC 27) con una distancia de medición anular de 1,13 mm y para viscosidades superiores a 200 mPa·s un sistema de medición de placa y cono (sistema Searle con cono de medición CP 50-1). La velocidad de corte por cizalladura se ajusta a la viscosidad del polímero (1 a 99 mPa·s a 100 s⁻¹; 100 a 999 mPa·s a 200 s⁻¹; 1000 a 2999 mPa·s a 120 s⁻¹; 3000 a 4999 mPa·s a 80 s⁻¹; 5000 a 9999 mPa·s a 62 s⁻¹; 10000 a 12499 mPa·s a 50 s⁻¹; 12500 a 15999 mPa·s a 38,5 s⁻¹; 16000 a 19999 mPa·s a 33 s⁻¹; 20000 a 24999 mPa·s a 25 s⁻¹; 25000 a 29999 mPa·s a 20 s⁻¹; 30000 a 39999 mPa·s a 17 s⁻¹; 40000 a 59999 mPa·s a 10 s⁻¹; 60000 a 149999 a 5 s⁻¹; 150000 a 199999 mPa·s a 3,3 s⁻¹; 200000 a 299999 mPa·s a 2,5 s⁻¹; 300000 a 1000000 mPa·s a 1,5 s⁻¹).

20 En el marco de la presente invención, los pesos moleculares medio numérico y medio ponderal Mn y Mw se determinan de la siguiente manera:

Método: Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) según la Norma DIN 55672-1 velocidad de circulación de paso: 1,00 mL/min

25 Sistema de inyección: Automuestreador Agilent 1200 (Agilent Technologies)

Volumen de inyección: 100 µL

30 Eluyente: En el caso de productos que contienen grupos fenilo se utilizó tetrahidrofurano > 99,5 %, estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (BHT); en el caso de materiales que no contienen grupos fenilo se utilizó tolueno > 99,9 %, p.A. Todos los productos químicos están disponibles para su compra, p. ej., en la compañía Merck KGaA, D-Darmstadt.

35 Columna: Fase estacionaria: Poliestireno-divinilbenceno de la compañía Agilent Technologies.

Se conectaron en serie cuatro columnas, compuestas por una precolumna de 50 mm de longitud y tres columnas de separación de 300 mm de longitud cada una. Todas las columnas tenían un diámetro interior de

40 7,8 mm. Los geles utilizados tenían un tamaño de partícula de 5 µm. El tamaño de poro de la precolumna ascendió a 500 Å y el de las tres columnas de separación era, en orden, de 10000 Å, 500 Å y 100 Å.

45 Temperatura de la columna: temperatura del horno 45 °C. La concentración se determinó utilizando un detector RI (principio de medición de deflexión, tipo: Agilent 1200; volumen celular: 8 µL; temperatura: 45 °C

El sistema se calibró con patrones de poliestireno también disponibles comercialmente de la compañía Agilent. Concentración:

50 0,4 g/L (EasiCal, agente de calibración de poliestireno ya preparado;

Volumen de inyección: 100 µL. Como patrón interno para tolueno como eluyente, se utilizó tetrahidrofurano como sustancia marcadora y como patrón interno para tetrahidrofurano como eluyente, se utilizó tolueno como sustancia marcadora. Adaptación de curvas de calibración: Ajuste polinómico PSS de 3er orden.

55 Preparación de la muestra: Se disolvieron aproximadamente 15-50 mg de la muestra a medir en el eluyente respectivo (c = aproximadamente 3-10 mg/mL). La cantidad de muestra se dimensionó de modo que se pudiera obtener una señal RI clara. Todas las muestras pudieron disolverse completamente en el eluyente.

60 Evaluación: Los pesos moleculares determinados se redondearon a la centena entera más cercana.

La contaminación de la zona del borde de sustratos porosos se midió según la Norma ASTM (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales) C 1248. Las probetas a base de masa de sellado y arenisca se comprimieron un 25 % después de 21 días de vulcanización a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, luego durante un total de 28 días.

65 1) 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire,

2) 70 °C en el armario térmico y

3) se almacenaron en una cámara de prueba UV como se describe en la Norma ASTM C 1248.

5 A continuación tiene lugar una evaluación visual de la contaminación de la zona del borde. Si no se ve contaminación en la zona del borde, entonces el resultado es 0 mm. Si se detecta una contaminación en la zona del borde, entonces la anchura máxima de la zona con mayor contaminación se indica en mm, redondeada a un número entero.

En los Ejemplos siguientes, todas las mezclas se prepararon en un mezclador planetario del tipo Labmax.

10

Ejemplo 1

Preparación de siloxano A1

15 Una mezcla de 660 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 80000 mPas y 220 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 20000 mPas se agitó con 30,44 g de una solución de 0,04 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en 30,4 g de (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltrietoxisilano durante 5 minutos a 200 revoluciones/min. Después de un tiempo de reacción de 5 minutos, se obtiene una mezcla a base de 98,0 % en peso de α,ω -bis((2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metildietoxisilil)polidimetilsiloxano, 1,9 % en peso de (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltrietoxisilano y 0,1 % en peso de etanol con una viscosidad de 52000 mPas.

20

Preparación de la mezcla M1.

25 455 g de la mezcla de reacción obtenida en la preparación del siloxano A1 se mezclaron con 10,6 g de oligómero hidrolizado de tetraetoxisilano con un contenido de SiO_2 del 40 % en hidrólisis total y condensación, disponible de Wacker Chemie AG, D-Munich bajo la denominación "SILIKAT TES 40", se añadieron 12,6 g de un producto de equilibrio compuesto por 6,3 g de oligómero de hidrolizado de metiltrietoxisilano con un promedio de 10 átomos de Si por molécula y 6,3 g de 3-aminopropiltrietoxisilano y se agitó durante otros 5 minutos a 200 revoluciones/min. A continuación se añadieron 44 g de un ácido silícico pirógeno hidrófilo con una superficie de 150 m^2/g , disponible de Wacker Chemie AG bajo la denominación HDK® V15A, y se agitó inicialmente a 200 revoluciones/min durante otros 5 minutos hasta que todo el ácido silícico pirógeno se humedeció. A continuación se agitó a 600 revoluciones/min durante 10 minutos bajo una presión reducida de 200 mbar. Finalmente, se añadieron 1,58 g de una solución de 0,27 g de óxido de dioctil estaño en 1,31 g de un producto de equilibrio a base de 0,655 g de oligómeros de hidrolizado de metiltrietoxisilano con una media de 10 átomos de Si por molécula y 0,655 g de 3-aminopropiltrietoxisilano y 3 g de una solución al 33 % en peso de ácido octilfosfónico en feniltrietoxisilano y se agitó durante otros 5 min bajo presión reducida (200 mbar).

35

A continuación, la mezcla se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

40

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Preparación de una mezcla de oligómeros B2-2

50 240 g (3,25 moles) de un α,ω -bis(trimetilsiloxi)polidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas, 234 g (1,0 mol) de trimetoxi(2,4,4-trimetilpentil)silano (= iOctSi(OMe)₃), disponible de Wacker Chemie AG bajo la denominación SILRES® BS 1316, y 0,80 g de una solución de etóxido de sodio (al 21 %) en etanol se mezclan y se calientan a 110 °C durante 4 horas. Después de que la solución se haya enfriado, la mezcla se neutraliza añadiendo 1,60 g de una solución de dimetildiclorosilano (10 %) en n-heptano. Esta mezcla se desvolatilizó a una presión reducida de 50 mbar a 120 °C en un evaporador rotatorio. La composición de la mezcla se determinó mediante espectroscopía de ²⁹Si-RMN. La mezcla contenía un 1,4 % en peso de iOctSi(OMe)₃, 0,4 % en peso de Me₂Si(OMe)₂ y 98,2 % en peso de una mezcla de oligómeros con la composición media de [iOctSi(OMe)₂O_{1/2}]_{0,08}[iOctSi(OMe)₂O_{2/2}]_{0,15}[iOctSiO_{3/2}]_{0,05}[Me₂SiO_{2/2}]_{0,43}[Me₂Si(OMe)O_{1/2}]_{0,29}. Los pesos moleculares determinados mediante cromatografía de permeación en gel fueron 929 g/mol (Mw) y 635 (Mn). La polidispersidad (Mw/Mn) fue 1,46.

55

Preparación de la mezcla M2

60

Se repitió la preparación de la mezcla M1 descrita en el Ejemplo 1. Adicionalmente, se añadieron mezclando 36 g de la mezcla de oligómeros B2-2 arriba descrita.

65 A continuación, la mezcla M2 se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas

mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Preparación de siloxano A3

Una mezcla de 660 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 80000 mPas y 220 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 20000 mPas se agitó con 30,44 g de una solución de 0,04 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en 30,4 g de feniltrimetoxisilano durante 30 minutos a 200 revoluciones/min. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se obtiene una mezcla a base de 98,0 % en peso de α,ω -bis(fenildimetoxisilil)polidimetilsiloxano, 1,9 % en peso de feniltrimetoxisilano y 0,1 % en peso de metanol con una viscosidad de 51000 mPas.

Preparación de la mezcla M3

Se repitió el modo de proceder descrito en el Ejemplo 1 para preparar la mezcla M1, con la modificación de que se utilizó siloxano A3 en lugar del siloxano A1.

A continuación, la mezcla M3 se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Preparación de la mezcla M4

Se repitió el modo de proceder descrito en el Ejemplo 1 para preparar la mezcla M1, con la modificación de que se utilizó siloxano A3 en lugar del siloxano A1. Adicionalmente, se añadieron mezclando 36 g de la mezcla de oligómeros B2-2 arriba descrita.

A continuación, la mezcla M4 se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Preparación de siloxano A5

Una mezcla de 660 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 80000 mPas y 220 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 20000 mPas se agitó con 53,2 g de una solución de 0,1 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en 53,1 g de n-hexadecilrimetoxisilano durante 60 minutos a 200 revoluciones/min. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, se obtiene una mezcla a base de 95,3 % en peso de α,ω -bis(n-hexadecilrimetoxisilil)polidimetilsiloxano, 4,6 % en peso de feniltrimetoxisilano y 0,1 % en peso de metanol con una viscosidad de 50200 mPas.

Preparación de la mezcla M5

Se repitió el modo de proceder descrito en el Ejemplo 1 para preparar la mezcla M1, con la modificación de que se utilizó siloxano A5 en lugar del siloxano A1. Adicionalmente, se añadieron mezclando 36 g de la mezcla de oligómeros B2-2 arriba descrita.

A continuación, la mezcla M5 se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Ejemplo 6**Preparación de siloxano A6**

Una mezcla de 660 g de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 80000 mPas y 280 g de un α,ω -trimetilsiloxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 10 mPas se agitó con 38,24 g de una solución de 0,04 g de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en 38,2 g de feniltrimetoxisilano durante 30 minutos a 200 revoluciones/min. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se obtiene una mezcla a base de 98,0 % en peso de α,ω -bis(fenildimetoxisilil)polidimetilsiloxano, 1,9 % en peso de feniltrimetoxisilano y 0,1 % en peso de metanol con una viscosidad de 50800 mPas.

Preparación de la mezcla M6

A 455 g de la mezcla de reacción obtenida en la preparación del siloxano A6 se le añadieron 11,1 g de un producto de equilibrio a base de 5,55 g de oligómeros de hidrolizado de metiltrietoxisilano con una media de 10 átomos de Si por molécula y 5,55 g de 3-aminopropiltrietoxisilano y durante otros 5 min se agitó a 200 revoluciones/min. A continuación se añadieron 42,2 g de un ácido silícico pirógeno hidrófilo con una superficie de 150 m²/g, disponible de Wacker Chemie AG bajo la denominación HDK® V15A, y se agitó inicialmente a 200 revoluciones/min durante otros 5 minutos hasta que todo el ácido silícico pirógeno se humedeció. A continuación se agitó a 600 revoluciones/min durante 10 minutos bajo una presión reducida de 200 mbar. Finalmente, se añadieron 1,78 g de una solución de 0,30 g de óxido de dioctil estaño en 1,48 g de un producto de equilibrio a base de 0,74 g de oligómeros de hidrolizado de metiltrietoxisilano con una media de 10 átomos de Si por molécula y 0,74 g de 3-aminopropiltrietoxisilano y 2,2 g de una solución al 33 % en peso de ácido octilfosfónico en feniltrimetoxisilano y se agitó durante otros 5 bajo presión reducida (200 mbar).

A continuación, la mezcla M6 se introduce en cartuchos disponibles comercialmente y se almacena bajo la exclusión de la humedad. 24 h después de la preparación de las mezclas, se extrajeron placas de 2 mm de espesor de estas mezclas y, después de 7 días de endurecimiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire, se produjeron probetas en forma de pesa del tipo 2 según la Norma ISO 37, 6ª edición 11-2017.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento de rotura [%]	Tensión al 100 % de alargamiento [MPa]	Contaminación de la zona del borde [mm]
1	2,1	260	0,73	0
2	2,0	390	0,55	0
3	1,9	310	0,68	0
4	1,7	440	0,38	0
5	1,5	680	0,39	0
6	1,3	455	0,38	0

En ninguno de los Ejemplos se encontró contaminación de la zona del borde.

Después de humedecer las probetas con agua, no se encontraron zonas hidrófobas en la arenisca.

REIVINDICACIONES

1. Masas que pueden reticularse mediante reacción de condensación y que pueden producirse utilizando (A) organopolisiloxanos de la fórmula



en donde

los R pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, los R¹ pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, los R² pueden ser iguales o diferentes y significan radicales hidrocarbonados monovalentes, eventualmente sustituidos, a puede ser igual o diferente y es 0 o 1, y

n es un número entero de 380 a 2000, con la condición de que la viscosidad a 25 °C, determinada según el método descrito en la memoria, sea superior o igual a 6000 mPas y en el caso de R¹ se trata de radical fenilo, radical -CH₂-NR⁶R⁵ o el radical CH₂NR¹¹, en donde R⁵ significa radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono, R⁶ significa un átomo de hidrógeno o el radical R⁵ y R¹¹ significa radicales hidrocarbonados divalentes que pueden estar interrumpido con heteroátomos,

(B1) silanos de la fórmula



en donde

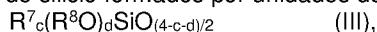
R³ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, unido a SiC, eventualmente sustituido, R⁴ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, eventualmente sustituido, y

b es 2, 3 o 4,

con la condición de que el peso molecular de los silanos de la fórmula (II) sea superior a 195 g/mol

y, eventualmente,

(B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula



en donde

R⁷ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, unido a SiC, eventualmente sustituido, R⁸ puede ser igual o diferente y significa un radical hidrocarbonado monovalente, eventualmente sustituido,

c es 0, 1 o 2 y

d es 0, 1, 2 o 3,

con la condición de que en la fórmula (III) la suma sea c+d≤3, al menos 2 grupos (R⁸O) estén presentes en los compuestos de silicio y la viscosidad a 25 °C sea inferior a 2000 mPas,

con la condición de que las masas contengan compuestos de organosilicio con un peso molecular inferior o igual a 195 g/mol como máximo, en cantidades inferiores al 0,5 % en peso, referido al organopolisiloxano (A).

2. Masas según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** en el caso de los radicales R³ se trata de radicales hidrocarbonados lineales, ramificados o cíclicos con 1 a 16 átomos de carbono o de radicales hidrocarbonados monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono, sustituidos con grupos amino en el átomo de carbono que está unido al átomo de silicio.

3. Masas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas por que** en el caso del componente (B1) se trata de tetraetoxisilano, 2,2,4-trimetilpentiltrimetoxisilano, (2,3,5,6-tetrahidro-1,4-oxazin-4-il)metiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano o n-hexadeciltrimetoxisilano.

4. Masas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen el componente (B1) en cantidades de 0,5 a 7 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de componente (A).

5. Masas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen compuestos de organosilicio con un peso molecular inferior o igual a 195 g/mol como máximo en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, referido al organopolisiloxano (A).

6. Masas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** se trata de las que pueden producirse utilizando

(A) organopolisiloxanos de la fórmula (I),

(B1) silanos de la fórmula (II),

(B2) compuestos de silicio formados por unidades de la fórmula (III),

eventualmente (C) inductores de la adherencia,

eventualmente (D) aceleradores del endurecimiento,

eventualmente (E) plastificantes,

eventualmente (F) cargas y

eventualmente (G) aditivos

7. Masas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** no contienen plastificantes (E).

8. Procedimiento para preparar las composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 mediante mezclado de los distintos componentes.

5 9. Cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de las composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o producidos según la reivindicación 8.