



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 257**

51 Int. Cl.:
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03807796 .2**
86 Fecha de presentación : **19.08.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1539869**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Caucho de silicona.**

30 Prioridad: **14.09.2002 DE 102 42 798**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Scholz, Mario y**
Mangold, Helmut

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 285 257 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).

ES 2 285 257 T3

DESCRIPCIÓN

Caucho de silicona.

5 La invención se refiere a caucho de silicona, a un proceso para su producción y a su uso.

Es conocida la utilización de sílice de combustión hidrófoba como carga en el caucho de silicona (documento DE 199 43 666 A1).

10 El documento US 6.331.588 describe cauchos de silicona LSR que contienen sílices de combustión como carga. A fin de evitar la influencia indeseable de los grupos silanol sobre las propiedades mecánicas del caucho de silicona, es necesario de acuerdo con el documento US 6.331.588 hacer hidrófoba la superficie de la sílice de combustión.

15 De acuerdo con la técnica anterior, en el caso del LSR (caucho de silicona líquido), o bien una sílice hidrófila se vuelve hidrófoba *in situ* y se expone al mismo tiempo a fuerzas de cizallamiento muy altas a fin de que la viscosidad y el límite de flujo puedan reducirse, o una sílice que se ha hecho ya hidrófoba se expone a fuerzas de cizallamiento altas por la misma razón.

20 La invención proporciona un caucho de silicona que se caracteriza porque contiene como carga una sílice de combustión impurificada con potasio por medio de aerosol, por lo cual la carga es un óxido que se ha preparado pirogénicamente por oxidación a la llama o, preferiblemente, hidrólisis a la llama y que se ha impurificado con una proporción comprendida entre 0,000001 a 40% en peso de potasio, siendo la superficie específica BET del óxido impurificado de 10 a 1000 m²/g y siendo la absorción DBP del óxido de combustión indetectable o menor que 85% del valor normal para dicha sílice de combustión.

25 En una realización preferida de la invención, la cantidad de potasio utilizada para la impurificación puede estar comprendida en el intervalo de 1 a 20.000 (veinte mil) ppm.

30 El dióxido de silicio (sílice) de combustión impurificado con potasio por medio de aerosol se conoce por el documento DE 196 505 00 A1.

Si dicho dióxido de silicio de combustión poco estructurado se incorpora en caucho de silicona, resultan propiedades del caucho de silicona totalmente nuevas.

35 En una realización preferida de la invención, el caucho de silicona puede ser un caucho de silicona LSR.

En una realización preferida adicional de la invención, el caucho de silicona puede ser un caucho de silicona HTV.

40 La carga puede prepararse de acuerdo con el documento DE 196 50 500. Debido al potasio añadido, la morfología del dióxido de silicio de combustión se modifica, de tal modo que resulta un grado menor de intercrecimiento de las partículas primarias y por consiguiente una estructura inferior.

45 Para aplicaciones en elastómeros, se utilizan polidimetilsiloxanos que tienen pesos moleculares de 400.000 a 600.000 y que se preparan con la adición de reguladores, tales como hexametil- o diviniltetrametil-disiloxano, y llevan grupos terminales correspondientes. Con objeto de mejorar el comportamiento de vulcanización y también la resistencia al crecimiento de los desgarros, se incorporan a menudo pequeñas cantidades (< 1%) de grupos vinilo en la cadena principal como sustituyentes por la adición de vinilmetildiclorosilano a la mezcla de reacción (VMQ).

50 Como caucho de silicona HTV deben entenderse polímeros de silicona auto-delicuescentes altamente viscosos y claros como el agua que tienen una viscosidad de 15 a 30 kPas con una longitud de cadena de aproximadamente 10.000 unidades SiO. Como constituyentes adicionales del caucho de silicona se utilizan reticuladores, cargas, catalizadores, pigmentos colorantes, anti-adhesivos, plastificantes, y promotores de adhesión.

55 En la vulcanización en caliente, las temperaturas de procesamiento están comprendidas usualmente en el intervalo que va desde aproximadamente 140 a 230°C, mientras que la vulcanización en frío se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 70°C. En la vulcanización, se hace una distinción entre la reticulación por peróxidos, la reticulación por adición y la reticulación por condensación.

60 La reticulación por peróxidos tiene lugar por un mecanismo de reacción radical. Los peróxidos se descomponen bajo la acción de la temperatura en radicales que se unen a los grupos vinilo o metilo de los polisiloxanos y producen nuevos radicales que se combinan luego con otras cadenas de polisiloxano y dan así como resultado una reticulación espacial. La recombinación de dos radicales o la restricción creciente de la movilidad de las cadenas a medida que aumenta el grado de reticulación conduce a la terminación de la reacción de reticulación.

65 En la reticulación por peróxidos, se utilizan peróxidos diferentes dependiendo del método de procesamiento (v.g. extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión) a fin de adaptar la tasa de reticulación a las condiciones de procesamiento específicas del proceso. Por ejemplo, se requieren tasas de reticulación muy altas para la extrusión, y

ES 2 285 257 T3

son necesarias tasas de reticulación bajas en la producción de artículos moldeados mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión, a fin de evitar el comienzo de la reticulación durante el llenado de la cavidad.

5 La naturaleza del peróxido utilizado tiene también efecto sobre la estructura y por consiguiente sobre las propiedades físicas del producto vulcanizado. Peróxidos de diaróilo (peróxido de bis(2,4-diclorobenzóilo), per-óxido de dibenzoílo) reticulan tanto los grupos vinilo como los grupos metilo. Con los peróxidos de dialquilo (peróxido de dicumilo, 2,5-(di-terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano), por el contrario, tiene lugar casi exclusivamente una reticulación específica del vinilo.

10 La dureza Shore del producto vulcanizado puede controlarse en cierto grado por la cantidad de peróxido en la mezcla. A medida que se incrementa la cantidad de per-óxido, la dureza de Shore aumenta debido a una mayor densidad de sitios de reticulación. Sin embargo, una cantidad de peróxido demasiado grande conduce a una disminución en la elongación final, la resistencia a la tracción y la resistencia al crecimiento de los desgarros. Dependiendo de la aplicación, la reticulación por peróxidos requiere un temple posterior de los productos vulcanizados a fin de reducir la deformación permanente y eliminar los productos de escisión de los peróxidos. Además del olor aromático que se produce típicamente en especial con el peróxido de dicumilo, los productos de escisión pueden conducir también a deterioro de las propiedades físicas de los productos vulcanizados (v.g. reversión en el caso de productos de escisión ácidos).

20 En el caso de las cargas, se hace una distinción entre cargas reforzantes y no reforzantes.

Las cargas no reforzantes se caracterizan por interacciones extremadamente débiles con el polímero de silicona. Las mismas incluyen creta, polvo de cuarzo, tierra de diatomeas, mica, caolín, $\text{Al}(\text{OH}_3)$ y Fe_2O_3 . Los diámetros de partícula son del orden de magnitud de $0,1 \mu\text{m}$. Su función es aumentar la viscosidad de los compuestos en el estado no vulcanizado y aumentar la dureza Shore así como el módulo de elasticidad de los cauchos vulcanizados. En el caso de las cargas tratadas en la superficie, pueden conseguirse también mejoras en la resistencia al desgarro.

30 Las cargas reforzantes son especialmente sílices muy dispersas que tienen una superficie específica $> 125 \text{ m}^2/\text{g}$. La acción reforzante es atribuible al enlace entre la carga y el polímero de silicona. Tales enlaces se forman entre los grupos silanol en la superficie de las sílices (de 3 a 4,5 grupos SiOH/nm^2) y los grupos silanol de los α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos por uniones mediante puentes de hidrógeno al oxígeno de la cadena de siloxano. La consecuencia de dichas interacciones carga-polímero son aumentos en la viscosidad y cambios en la temperatura de transición vítrea y el comportamiento de cristalización. Por otra parte, los enlaces polímero-carga producen una mejora en las propiedades mecánicas, pero pueden dar también como resultado un endurecimiento prematuro en crepé de los cauchos.

35 El talco ocupa una posición intermedia entre las cargas reforzantes y no reforzantes. Se utilizan también cargas para efectos particulares. Estas incluyen óxido de hierro, óxido de circonio o circonato de bario para aumentar la estabilidad térmica.

40 Los cauchos de silicona pueden contener catalizadores, reticuladores, pigmentos colorantes, anti-adhesivos, plastificantes y promotores de adhesión como constituyentes adicionales.

Los plastificantes se requieren especialmente a fin de establecer un módulo de elasticidad bajo. Los promotores de adhesión interna están basados en silanos funcionales, que son capaces de interactuar por una parte con el sustrato y por otra parte con el polímero de silicona que se reticula (se utilizan principalmente en los cauchos RTV-1).

50 Los compuestos ricos en silanol de peso molecular bajo o monómeros (v.g. difenilsilanodiol, H_2O) contrarrestan el endurecimiento prematuro en crepé. Los mismos impiden que los polímeros de silicona interactúen demasiado fuertemente con los grupos silanol de la carga, por reaccionar más rápidamente con la carga. Un efecto correspondiente puede conseguirse también cargando parcialmente la carga con grupos trimetilsililo (tratamiento de la carga con metilsilanos).

55 Es también posible modificar químicamente el polímero de siloxano (polímeros de fenilo, polímeros que contienen boro) o mezclarlo con polímeros orgánicos (copolímeros butadieno-estireno).

60 El caucho de silicona líquido (LSR) es virtualmente idéntico al HTV en su estructura molecular, pero su longitud de cadena molecular media es menor por un factor de 6 y su viscosidad es como consecuencia menor por un factor de 1000 (20-40 Pas). El procesador tiene disponibles dos componentes (A y B) en cantidades iguales, que contienen ya las cargas, agentes de vulcanización y opcionalmente otros aditivos.

65 Como cargas se utilizan las mismas sílices y los mismos aditivos que en las mezclas HTV. Debido a la baja viscosidad del polímero de partida, se requieren particularmente una incorporación y mezcla intensivas en unidades de mezcla desarrolladas especialmente para una distribución homogénea. Con objeto de facilitar la incorporación de las cargas y evitar el endurecimiento en crepé, la sílice se hace totalmente hidrófoba - en la mayoría de los casos *in situ* durante la operación de mezcla y por medio de hexametildisilazano (HMDS, también HMDZ).

La vulcanización de las mezclas LSR se lleva a cabo por hidrosililación, es decir por adición de metil-hidrogenosiloxano (que tiene al menos 3 grupos SiH en la molécula) al grupo vinilo del polímero con catálisis mediante

ES 2 285 257 T3

cantidades del orden de ppm de complejos Pt(O), encontrándose el reticulador y el catalizador en los componentes separados cuando se suministran. Inhibidores especiales, v.g. 1-etinil-1-ciclohexanol, impiden el comienzo prematuro de la vulcanización después de la mezclado de los componentes y establecen un tiempo de disminución de aproximadamente 3 días a la temperatura ambiente. Las condiciones pueden ajustarse en un intervalo considerable por la concentración de platino e inhibidor.

Las mezclas LSR se utilizan crecientemente para la producción de artículos de caucho de silicona eléctricamente conductores, debido a que la reticulación por adición, en contraste con la vulcanización por peróxidos, que es convencional en el caso de HTV, no se ve alterada por los negros de horno (en las mezclas HTV se utiliza preferiblemente negro de acetileno). Los negros de horno conductores son también más fáciles de incorporar y distribuir que el grafito o los polvos metálicos, siendo preferida la plata.

El caucho de silicona de acuerdo con la invención tiene las ventajas siguientes:

Los ensayos en LSR (caucho de silicona líquido) demuestran que los óxidos impurificados de los Ejemplos 1 a 4 de acuerdo con la invención (VP's 3739, 3650, 3740, 3744) exhiben viscosidades y límites de flujo notablemente inferiores en la silicona líquida en comparación con los Aerosils (sílices de combustión) impurificados de superficie específica igual o similar. Son particularmente ventajosos los límites de flujo notablemente inferiores, debido a que es deseable un comportamiento de flujo muy satisfactorio cuando se procesa el caucho de silicona líquido.

Utilizando los óxidos hidrófilos impurificados con potasio es posible de acuerdo con la invención emplear materiales que, debido a su baja estructura, tienen ya viscosidades y límites de flujo extremadamente bajos y por consiguiente no tienen que ser expuestos a fuerzas de cizallamiento altas durante la producción. El ahorro de costes energéticos y costes de materiales es ventajoso para el usuario. Adicionalmente, los cauchos de silicona de acuerdo con la invención exhiben propiedades ópticas mejoradas en forma de transparencia elevada.

En el caso del caucho de silicona HTV, los óxidos impurificados con potasio de acuerdo con la invención exhiben también ventajas en lo que respecta a las propiedades reológicas. La plasticidad Williams, una medida de la viscosidad, es notablemente inferior, especialmente después del almacenamiento, que la de las sílices de combustión no impurificadas de superficie específica comparable. Dicho efecto es aún más pronunciado en el caso de almacenamiento prolongado. Más allá del periodo de ensayo total de 22 días, las plasticidades Williams de los óxidos impurificados (VP 3740, VP 3744) de acuerdo con la invención son notablemente menores que las de los productos hidrófilos de comparación (A 200, A 300). Es también sorprendente que, incluso cuando se compara VP 3740 con R 104, las plasticidades Williams alcanzan un nivel similar. En el caso de VP 3744, dichos valores están comprendidos entre los de AEROSIL hidrófilo e hidrófobo.

El aumento de viscosidad durante el almacenamiento se conoce como endurecimiento en crepé. Para el procesador, es muy importante que este aumento sea lo menor posible, a fin de que los compuestos de silicona se mantengan procesables incluso después del almacenamiento o transporte y no requieran reblandecimiento excesivo por laminación. Los óxidos impurificados con potasio exhiben ventajas notables a este respecto en comparación con las sílices de combustión hidrófilas no impurificadas.

Ejemplos

Producción de polvos de baja estructura

Se utiliza una disposición de quemador como la descrita en el documento DE 196 50 500.

Ejemplo 1

Impurificación con un aerosol preparado a partir de una solución de cloruro de potasio (3739)

Se vaporizan 4,44 kg/h de SiCl_4 a aproximadamente 130°C y se transfieren al tubo central del quemador de acuerdo con el documento DE 196 50 500. Adicionalmente, se alimentan a dicho tubo 3,25 Nm^3/h de hidrógeno y 5,25 Nm^3/h de x_1 :aire y 0,55 Nm^3/h de oxígeno. La mezcla de gases fluye desde la boquilla interna del quemador y arde en la cámara de combustión de un tubo de llama refrigerado por agua. Se alimentan adicionalmente 0,5 Nm^3/h de hidrógeno (camisa) y 0,2 Nm^3/h de nitrógeno a la tobera de la camisa, que rodea la tobera central, a fin de evitar el apelmazamiento.

Se aspiran adicionalmente 40 Nm^3/h de aire al interior del tubo de llama, que se encuentra a una presión ligeramente reducida, desde los alrededores.

El segundo componente gaseoso, que se introduce en el tubo axial, está constituido por un aerosol preparado a partir de una solución acuosa salina de KCl al 2,5%. Una tobera binaria que produce una salida de atomización de 247 g/h de aerosol se utiliza como el generador de aerosol. El aerosol de sal acuosa se guía, por medio de 3,5 Nm^3/h de aire portador, a través de los tubos calentados externamente y abandona la tobera interna a una temperatura de descarga de 153°C. El aerosol que contiene sal de potasio así introducido se lleva a la llama y cambia en consonancia con ello las propiedades de la sílice de combustión que se produce.

ES 2 285 257 T3

Después de la hidrólisis en la llama, los gases de reacción y la sílice de combustión resultante impurificada con potasio (óxido) se aspiran a través de un sistema de enfriamiento por aplicación de una presión reducida, y la corriente gaseosa particulada se enfría con ello a aproximadamente 100 a 160°C. En un filtro o ciclón, el sólido se separa de la corriente de gas residual.

5

La sílice de combustión resultante impurificada con óxido de potasio se obtiene en la forma de un polvo blanco finamente dividido. En un paso ulterior, cualesquiera residuos de ácido clorhídrico adherentes se separan de la sílice impurificada a temperaturas que van desde 400 a 700°C por tratamiento por vapor de agua que contiene aire.

10 La superficie específica BET de la sílice de combustión es 107 m²/g. El contenido de óxido de potasio determinado analíticamente es 0,18% en peso.

Las condiciones de preparación se resumen en la Tabla 1, los parámetros de la llama se dan en la Tabla 2, y datos analíticos adicionales de la sílice así obtenida se muestran en la Tabla 3.

15

Ejemplo 2

Impurificación con un aerosol preparado a partir de una solución de cloruro de potasio (3650)

20

El procedimiento es como el indicado en el Ejemplo 1:

Se vaporizan 4,44 kg/h de SiCl₄ a aproximadamente 130°C y se transfieren al tubo central del quemador de acuerdo con DE 196 50 500. Adicionalmente, se alimentan a dicho tubo 4,7 Nm³/h de hidrógeno y 5,7 Nm³/h de aire y 1,15 Nm³/h de oxígeno. La mezcla gaseosa fluye desde la tobera interna del quemador y arde en la cámara de combustión de un tubo de llama refrigerado por agua. Se alimentan adicionalmente 0,5 Nm³/h de hidrógeno (camisa) y 0,2 Nm³/h de nitrógeno a la tobera de la camisa, que rodea la tobera central, a fin de evitar apelmazamiento.

25

Se aspiran adicionalmente 25 Nm³/h de aire al tubo de llama, que se encuentra a una presión ligeramente reducida, con respecto a los alrededores.

30

El segundo componente gaseoso, que se introduce en el tubo axial, está constituido por un aerosol preparado a partir de una solución salina acuosa de KCl al 9%. Una tobera binaria que proporciona una producción de atomización de 197 g/h de aerosol se utiliza como el generador de aerosol. El aerosol salino acuoso es guiado, por medio de 4 Nm³/h de aire portador, a través de tubos calentados externamente, y sale de la tobera interior a una temperatura de descarga de 123°C. El aerosol que contiene sal de potasio así introducido cambia de acuerdo con ello las propiedades de la sílice de combustión que se produce.

35

Después de la hidrólisis en la llama, los gases de reacción y la sílice de combustión impurificada resultante se aspiran a través de un sistema de enfriamiento por aplicación de una presión reducida, y la corriente gaseosa particulada se enfría con ello a aproximadamente 100 a 160°C. En un filtro o ciclón, el sólido se separa de la corriente de gas residual.

40

La sílice de combustión resultante impurificada con potasio (óxido) se obtiene en la forma de un polvo blanco finamente dividido. En un paso ulterior, cualesquiera residuos adherentes de ácido clorhídrico se eliminan de la sílice a temperaturas que van desde 400 a 700°C por tratamiento con aire que contiene vapor de agua.

45

La superficie específica BET de la sílice de combustión es 127 m²/g.

Las condiciones de preparación se resumen en la Tabla 1, los parámetros de la llama se dan en la Tabla 2, y datos analíticos ulteriores de la sílice así obtenida se presentan en la Tabla 3.

50

Ejemplo 3

55

Impurificación con un aerosol preparado a partir de una solución de cloruro de potasio (3740)

Se vaporizan 4,44 kg/h de SiCl₄ a aproximadamente 130°C y se transfieren al tubo central del quemador de acuerdo con DE 196 50 500. Adicionalmente, se alimentan a dicho tubo 2,5 Nm³/h de hidrógeno y 7 Nm³/h de oxígeno. La mezcla de gases fluye desde la tobera interna del quemador y arde en la cámara de combustión de un tubo de llama refrigerado por agua. Se alimentan adicionalmente 0,3 Nm³/h de hidrógeno (camisa) y 0,2 Nm³/h de nitrógeno a la tobera de la camisa, que rodea la tobera central, a fin de evitar el apelmazamiento.

60

Se aspiran adicionalmente 45 Nm³/h de aire al tubo de llama, que se encuentra a una presión ligeramente reducida, con respecto a los alrededores.

65

El segundo componente gaseoso, que se introduce en el tubo axial, está constituido por un aerosol preparado a partir de una solución acuosa salina de KCl al 2,48%. Una tobera binaria que proporciona una producción de atomización

ES 2 285 257 T3

de 204 g/h de aerosol se utiliza como el generador de aerosol. El aerosol salino acuoso se conduce, por medio de 3,5 Nm³/h de aire portador, a través de tubos calentados externamente y abandona la tobera interna a una temperatura de descarga de 160°C. El aerosol que contiene la sal potásica así introducido cambia de acuerdo con ello las propiedades de la sílice de combustión que se produce.

Después de la hidrólisis a la llama, los gases de reacción y la sílice de combustión resultante impurificada con potasio (óxido) se aspiran a través de un sistema de refrigeración por aplicación de una presión reducida, y la corriente gaseosa particulada se enfría con ello a aproximadamente 100 a 160°C. En un filtro o ciclón, se separa el sólido de la corriente gaseosa residual.

La sílice de combustión resultante impurificada con potasio (óxido) se obtiene en la forma de un polvo blanco finamente dividido. En un paso ulterior, cualesquiera residuos de ácido clorhídrico adherentes se eliminan de la sílice a temperaturas de 400 a 700°C por tratamiento con aire que contiene vapor de agua.

La superficie específica BET de la sílice de combustión es 208 m²/g. El contenido de óxido de potasio determinado analíticamente es 0,18% en peso.

Las condiciones de preparación se resumen en la Tabla 1, los parámetros de llama se dan en la Tabla 2, y datos analíticos adicionales de la sílice así obtenida se presentan en la Tabla 3.

Ejemplo 4

Impurificación con un aerosol preparado a partir de una solución de cloruro de potasio (VP 3744)

Se vaporizan 4,44 kg/h de SiCl₄ a aproximadamente 130°C y se transfieren al tubo central del quemador de construcción conocida de acuerdo con el documento DE 196 50 500. Adicionalmente, se alimentan a dicho tubo 2,0 Nm³/h de hidrógeno y 6,7 Nm³/h de aire. La mezcla gaseosa sale de la tobera interna del quemador y arde en la cámara de combustión de un tubo de llama refrigerado por agua. Se alimentan adicionalmente 0,3 Nm³/h de hidrógeno (camisa) y 0,2 Nm³/h de nitrógeno a la tobera de la camisa, que rodea la tobera central, a fin de evitar el apelmazamiento.

Se aspiran adicionalmente 35 Nm³/h de aire al tubo de llama, que se encuentra a una presión ligeramente reducida con respecto a los alrededores. El segundo componente gaseoso, que se introduce en el tubo axial, está constituido por un aerosol preparado a partir de una solución salina acuosa de KCl al 2,48%. Una tobera binaria que proporciona una producción de atomización de 246 g/h de aerosol se utiliza como el generador de aerosol. El aerosol salino acuoso se guía, por medio de 3,5 Nm³/h de aire portador, mediante tubos calentados por el exterior y sale de la tobera interior a una temperatura de descarga de 160°C. El aerosol que contiene sal de potasio así introducido se lleva a la llama y cambia de acuerdo con ello las propiedades de la sílice de combustión que se produce.

Después de la hidrólisis en la llama, los gases de reacción y la sílice de combustión resultante se impurifican con potasio (óxido) y se aspiran a través de un sistema de refrigeración por aplicación de una presión reducida, y la corriente de gas particulado se enfría con ello a aproximadamente 100 a 160°C. En un filtro o ciclón, el sólido se separa de la corriente de gas residual.

La sílice de combustión resultante impurificada con potasio (óxido) se obtiene en la forma de un polvo blanco finamente dividido. En un paso de este tipo, cualesquiera residuos de ácido clorhídrico adherentes se retiran de la sílice impurificada a temperaturas que van desde 400 a 700°C por tratamiento con aire que contiene vapor de agua.

La superficie específica BET de la sílice de combustión es 324 m²/g. El contenido de óxido de potasio determinado analíticamente es 0,18% en peso.

Las condiciones de preparación se resumen en la Tabla 1, los parámetros de llama se dan en la Tabla 2 y datos analíticos adicionales de la sílice así obtenida se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1
Condiciones experimentales en la preparación de la sílice de combustión impurificada

No.	SiCl ₄ kg/h	Aire primario Nm ³ /h	O ₂ adic. Nm ³ /h	H ₂ núcleo, Nm ³ /h	H ₂ camisa, Nm ³ /h	N ₂ camisa, Nm ³ /h	Temp. del gas, °C	Sol. sal de potasio, KCl, % p	Cantidad aerosol, g/h	Aire aerosol, Nm ³ /h	BET m ² /g
1	4,44	5,25	0,55	3,25	0,5	0,2	153	2,5	247	3,5	107
2	4,44	5,7	1,15	4,7	0,5	0,2	123	9	195	4	127
3	4,44	7	0	2,5	0,3	0,2	160	2,48	204	3,5	208
4	4,44	6,7	0	2,0	0,3	0,2	139	2,48	246	3,5	324

Leyenda:

Aire primario = cantidad de aire en el tubo central; H₂ núcleo = hidrógeno en el tubo central; temp. del gas = temperatura del gas en la tobera del tubo central; cantidad aerosol = flujo másico de la solución salina convertida en forma de aerosol; aire aerosol = cantidad de gas portador (aire) del aerosol.

ES 2 285 257 T3

TABLA 2

Parámetros de la llama en la preparación de la sílice de combustión impurificada

No.	Núcleo gamma [-]	Núcleo lambda [-]	$v_{k_{norm}}$ [m/s]
1	2,77	1,01	20,8
2	4,00	1,00	25,9
3	2,13	1,17	21,6
4	1,71	1,40	20,0

Leyenda:

Núcleo gamma = relación de hidrógeno en la tubería central;

Núcleo lambda = relación de oxígeno en el tubo central; para el cálculo preciso y la definición de gamma y lambda, véase el documento EP 0 855 368;

$v_{k_{norm}}$ = velocidad de descarga en condiciones estándar (273°C, 1 atm).

TABLA 3

Datos analíticos de las muestras obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4

No.	BET [m ² /g]	pH dis- persión acuosa 4% [-]	Contenido de potasio como K ₂ O [%p]	DBP para cant. pesada de 16 g [g/100g]	Densidad aparente [g/l]	Densidad apisonada [g/l]
1	107	7,07	0,18	n.e.-p.	24	32
2	127	7,71	0,316	n.e.-p.	31	42
3	208	6,66	0,15	234	19	25
4	324	6,35	0,18	305	17	22

Leyenda:

PH 4% sus = valor de pH de la suspensión acuosa al 4%; DBP = absorción de ftalato de dibutilo; n.e.-p. = el dispositivo no detecta un punto final.

Estructura baja

Una medida del grado de estructuración de una sílice de combustión es la absorción de ftalato de dibutilo (DBP). Cuanto menor es el número DBP, tanto menor es la estructuración (es decir, el grado de intercrecimiento) de la sílice, es decir de las partículas primarias. Sin embargo, dado que la absorción de DBP propiamente dicha depende notablemente de la superficie específica (BET), la DBP debe darse siempre en asociación con la superficie específica.

Si el dispositivo de medida no detecta un punto final, puede suponerse que la estructura es muy baja (valores DBP acusadamente inferiores a 100% en peso).

Valor normal: Un gráfico que muestra la relación entre DBP y BET para Aerosil de estructura "normal" se da en la serie de documentos Pigmente No. 11 de Degussa AG (página 30). Dicho gráfico debe definirse como el "valor normal" para sílice de combustión.

De acuerdo con ello, para los Ejemplos 1 y 2 de esta invención, podría esperarse una absorción DBP de aproximadamente 270% en peso de acuerdo con el gráfico dado en dicho lugar, pero no se detecta punto final alguno, lo que indica valores DBP muy bajos (sensiblemente menores que 100% en peso).

ES 2 285 257 T3

Ensayo de las sílices de combustión impurificadas con potasio en caucho de silicona

TABLA 4

Datos analíticos

	Lote No.	Superficie específica BET (m ² /g)	Valor de pH	Contenido de K ₂ O [% p]	Densidad apisonada [g/l]	Absorción DBP [% p]	Pérdida de secado [%]
Ej. 1	VP 3739	107	7,07	0,18	32	-	1,1
Ej. 2	VP 3650	127	7,71	0,316	42	-	1,7
Ej. 3	VP 3740	208	6,66	0,15	25	234	1,4
Ej. 4	VP 3744	324	6,35	0,18	22	305	2,5

Los productos de la Tabla 4 se ensayan en diversas formulaciones de silicona (HTV, LSR). Como material de comparación se utilizan tipos estándar de Aerosil que tienen una superficie específica comparable (conocida por el texto Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 21 (4^a edición), página 462 y siguientes (1982).

Caucho de silicona HTV

Se preparan composiciones que contienen 40 partes de sílice y 6 partes de VHM (adyuvante de procesamiento) en un laminador de rodillos gemelos de acuerdo con una formulación estándar. Al cabo de 7 días, las mezclas se reticulan con peróxido de DCLBP.

Las propiedades mecánicas de las dos muestras impurificadas por potasio de acuerdo con el Ejemplo 3 (VP 3740) y de acuerdo con el Ejemplo 4 (VP 3744) son ligeramente más deficientes que las de las muestras de comparación (Tabla 5).

TABLA 5

Propiedades mecánicas de los productos vulcanizados ... de la composición

Producto	Resistencia a la tracción [N/mm ²]	Elongación final [%]	Resistencia al crecimiento de los desgarros [N/mm]	Dureza [Shore A]	Elasticidad de recuperación [%]	Williams 0d/7d
(VP 3740) Ej. 3	7,4	370	7,9	52	47	457/191
Aerosil 200	8,5	470	9,8	56	48	830/339
(VP 3744) Ej. 4	8,6	445	9,9	60	48	820/233
Aerosil 300	9,0	455	12,5	64	52	864/546

La plasticidad Williams de los compuestos se determina después de la incorporación y después de 7 días de almacenamiento (Tabla 5). La composición se vuelve más blanda debido a la humectación de la sílice que tiene lugar durante el periodo de almacenamiento. Con un almacenamiento prolongado, se produce endurecimiento en crepé de la composición, y aumenta de nuevo la plasticidad Williams.

En el caso de un dióxido de silicio hidrófilo normal preparado pirogénicamente (Aerosil 200), la plasticidad Williams disminuye acusadamente después de un periodo de almacenamiento de 7 días y aumenta luego de nuevo bruscamente. Por comparación, el producto de acuerdo con el Ejemplo 3 (VP 3740) exhibe una plasticidad inicial notablemente inferior, que disminuye al cabo de 7 días. A medida que continúa el almacenamiento, la plasticidad se aumenta también nuevamente, pero en un grado menor que en el caso del material de comparación no impurificado. La progresión de la curva de plasticidad del producto de acuerdo con el Ejemplo 3 (VP 3740) puede compararse - al

ES 2 285 257 T3

menos en la región inicial - no con la de un Aerosil 200 sin impurificar, si no con la de un Aerosil R104 hidrófobo (Figura 1).

5 En el caso del producto de acuerdo con el Ejemplo 4 (VP 3744), la plasticidad Williams disminuye notablemente al cabo de 7 días y aumenta luego de nuevo de manera continua. En contraste, en el caso del Aerosil 300 sin purificar, la plasticidad Williams se mantiene a un nivel constantemente elevado durante todo el periodo de almacenamiento. La reducción al cabo de 7 días es muy ligera (Figura 2).

Caucho de silicona LSR

10 En un disolvedor planetario, se incorporan 10% de sílice a velocidad lenta ($50/500 \text{ min}^{-1}$ mezclador planetario/placa disolvedora) y se dispersan luego a velocidad alta ($100/2000 \text{ min}^{-1}$) durante 30 minutos.

15 Después de la incorporación, la mezcla forma una masa altamente viscosa, casi sólida. Después de la dispersión durante 30 minutos, la viscosidad y el límite de flujo disminuyen acusadamente. Mientras que el producto de acuerdo con el Ejemplo 3 (VP 3740) y el producto de acuerdo con el Ejemplo 4 (VP 3744) exhiben todavía un límite de flujo muy alto, el producto de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739) y el producto de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650) forman una formulación capaz de fluir.

20 Las sílices de comparación sin impurificar exhiben una acción espesante notablemente superior y un límite de flujo acusado (Tabla 6).

TABLA 6

Propiedades reológicas con 10% de sílice

Sílice	Límite de flujo [Pa]	Viscosidad $D = 10 \text{ s}^{-1}$ [Pa·s]
(VP 3739) Ej. 1	0	62
Aerosil 90	482	97
(VP 3650) Ej. 2	0	60
Aerosil 130	866	138,5
(VP 3740) Ej. 3	533	98
Aerosil 200	2176	260
(VP 3744) Ej. 4	1535	286
Aerosil 300	2370	291

65 El ensayo se repite luego del mismo modo utilizando el producto de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739) y de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650) y las muestras de comparación Aerosil 90 y Aerosil 130.

ES 2 285 257 T3

Cuando se ha completado la dispersión de 30 minutos, el contenido de sílice se eleva a 15% a velocidad lenta (50/500 min⁻¹). El tiempo de dispersión subsiguiente (100/200 min⁻¹) de 30 minutos se interrumpe después de 5 minutos y después de 15 minutos con objeto de tomar una muestra. Se determinan las propiedades reológicas de dichas muestras y al final del tiempo de dispersión.

En las muestras de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650), de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739) y la muestra de comparación Aerosil 90, se registran sólo ligeras diferencias en viscosidad, la cual disminuye acusadamente durante el tiempo de dispersión. En contraste, la muestra de Aerosil 130, tiene una viscosidad notablemente mayor, siendo menor también la influencia del tiempo de dispersión (Figura 3).

Las diferencias en el límite de flujo son notablemente más acusadas (Figura 4):

Aunque el producto de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650) exhibe un límite de flujo pronunciado (= 753 Pa) después de 5 minutos, al cabo de sólo 15 minutos ya no es detectable un límite de flujo.

El producto de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739) exhibe un límite de flujo de 1763 Pa después de 5 minutos, que cae a 46 Pa al cabo de 15 minutos, no pudiendo detectarse ya un límite de flujo después de 30 minutos.

Las dos muestras de comparación exhiben un límite de flujo de 1975 Pa (Aerosil 90) y 3196 Pa (Aerosil 130) incluso después de dispersión durante 30 minutos.

El ensayo se continúa luego aumentando el contenido de sílice a 20% a velocidad lenta (50/500 min⁻¹). Como en el paso anterior, el tiempo de dispersión subsiguiente (100/2000 min⁻¹) de 30 minutos se interrumpe al cabo de 5 minutos y después de 15 minutos a fin de tomar una muestra.

TABLA 7A

Propiedades reológicas con 20% de sílice

Sílice	Límite de flujo [Pa]	Viscosidad D = 10 s ⁻¹
(VP 3739) Ej. 1	0	192
Aerosil 90	1000	214
(VP 3650) Ej. 2	0	177
Aerosil 130	3068	615

Al final del tiempo de dispersión, no puede detectarse límite de flujo alguno en el caso de las muestras de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650) y de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739). Si bien la viscosidad en el caso de Aerosil 90 es sólo ligeramente mayor que la de las muestras impurificadas con potasio, el límite de flujo es claramente acusado. Aerosil 130 exhibe un valor que es aproximadamente tres veces mayor para ambos valores.

En la Figura 5, se aprecia claramente la evolución del límite de flujo. El producto de acuerdo con el Ejemplo 1 (VP 3739) exhibe un límite de flujo notablemente mayor al cabo de 5 minutos que el producto de acuerdo con el Ejemplo 2 (VP 3650); no es detectable límite de flujo alguno después de 15 minutos en el caso de ambas muestras. Aunque en el caso de las muestras de comparación Aerosil 90 y Aerosil 130 el límite de flujo disminuye acusadamente a partir de los valores iniciales muy altos (el de Aerosil 130 no puede ya determinarse), el límite de flujo es todavía muy alto después de la dispersión.

Las mezclas se reticulan luego. En la reticulación, la formulación estándar (optimizada para una carga hidrófoba con una pérdida máxima de secado de 0,3%) se altera de tal modo que la cantidad de reticulador (el catalizador y el inhibidor se mantienen inalterados) se incrementaba de acuerdo con la pérdida de secado mayor de las cargas hidrófilas utilizadas.

ES 2 285 257 T3

TABLA 7B

Propiedades mecánicas y ópticas de los productos vulcanizados con 20% de sílice

Sílice	Resistencia a la tracción [N/mm ²]	Elongación final [%]	Resistencia al crecimiento de los desgarros [N/mm]	Dureza [Shore A]	Elasticidad de recuperación [%]	Williams 0d/7 d
(VP 3739) Ej. 1	3,4	220	2,5	41	62	17,8
Aerosil 90	4,1	380	2,8	50	60	13,8
(VP 3650) Ej. 2	2,4	290	2,0	34	57	21,7
Aerosil 130	3,9	190	4,0	52	60	16,4

Las dos muestras impurificadas con potasio exhiben valores menores para resistencia a la tracción, resistencia al crecimiento de los desgarros y dureza. Sin embargo, las dos muestras son acusadamente más transparentes que las muestras de comparación.

REIVINDICACIONES

5 1. Caucho de silicona, **caracterizado** porque contiene como carga una sílice de combustión impurificada con potasio por medio de aerosol, lo cual

10 la carga es un óxido de que se ha preparado pirogénicamente por oxidación a la llama o por hidrólisis a la llama y que está impurificado con 0,000001 a 40% en peso de una sustancia impurificada, siendo la superficie específica BET del óxido impurificado desde 10 a 1000 m²/g y siendo la absorción DBP del óxido de combustión indetectable o siendo menor que 85% del valor normal para dicha sílice de combustión.

15 2. Caucho de silicona de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el caucho de silicona es un caucho de silicona LSR.

20 3. Caucho de silicona de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el caucho de silicona es un caucho de silicona HTV.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1 Endurecimiento en Crepé de VP 3740

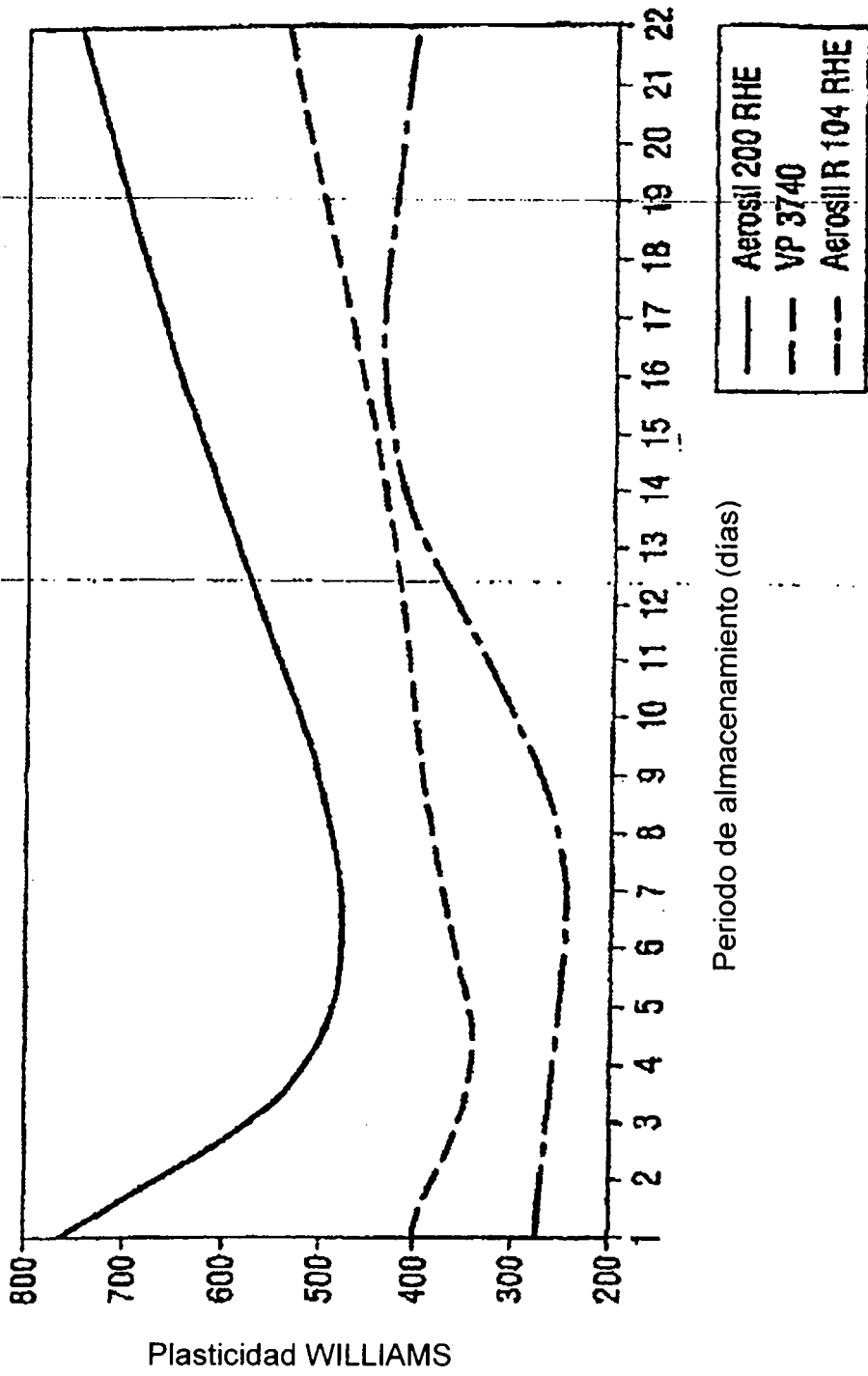


Fig. 2 Endurecimiento en Crepé de VP 3744

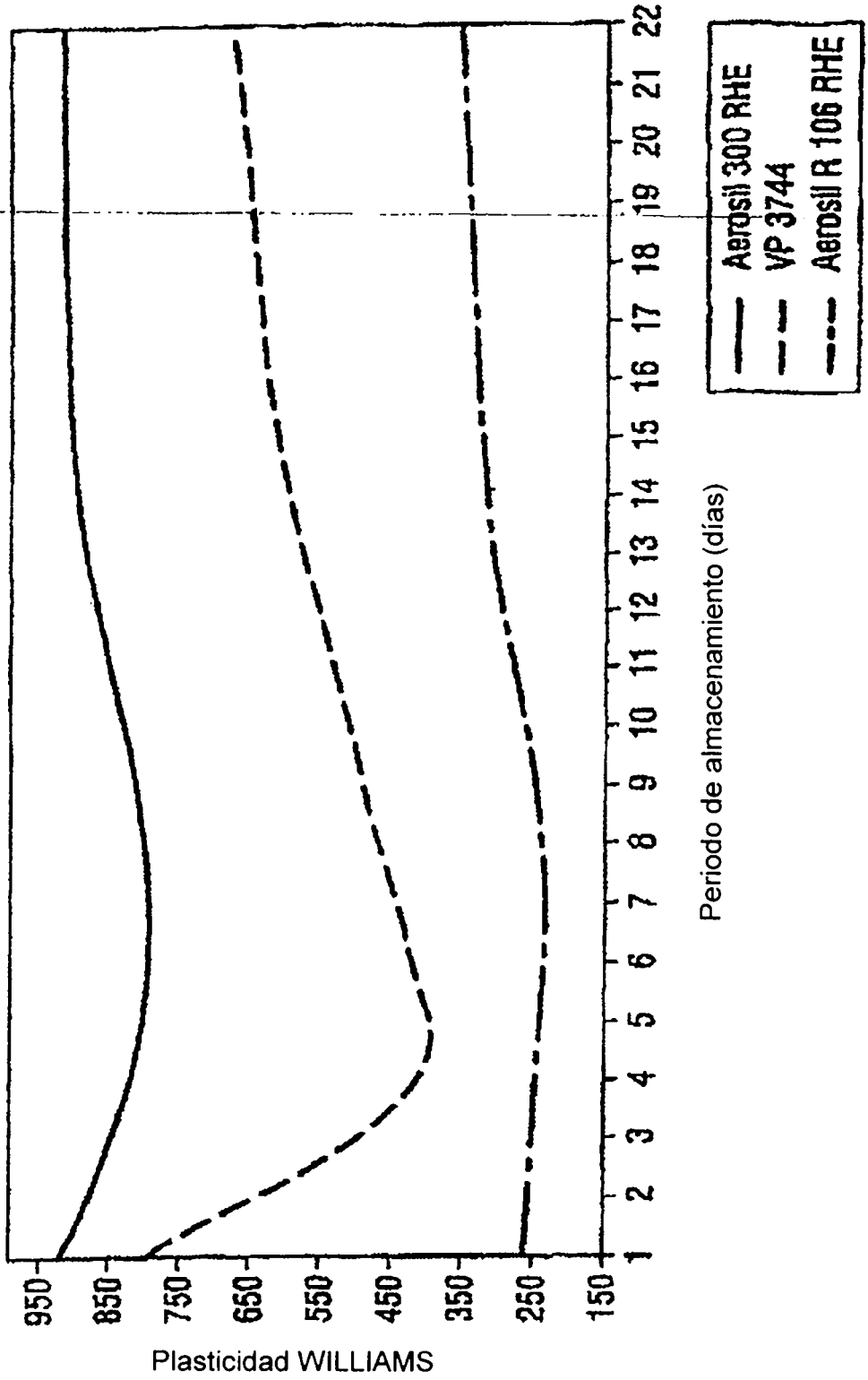


Fig. 3 Viscosidad después de 5, 15, 30 minutos en el ácido silícico de 15%

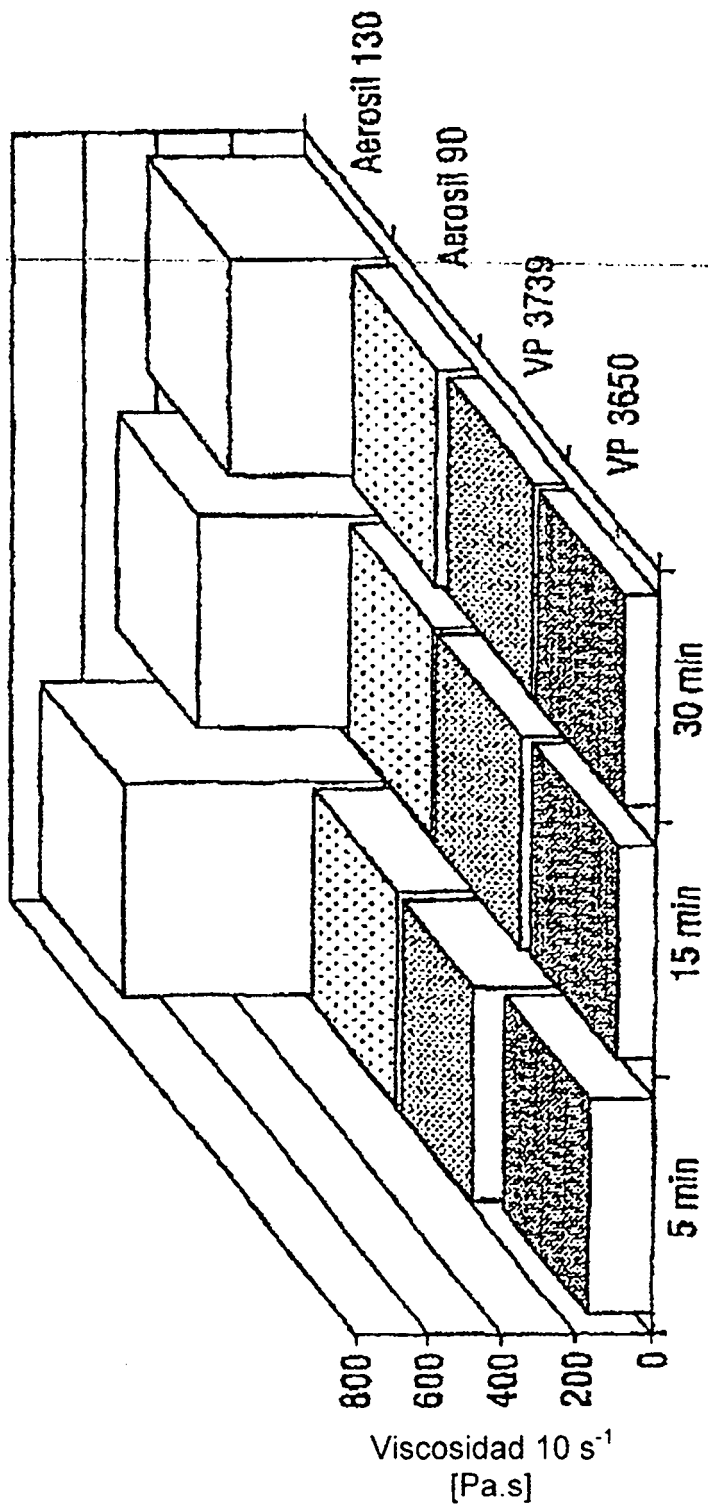


Fig. 4 Límites de flujo después de 5, 15, 30 minutos en el ácido silícico de 15%

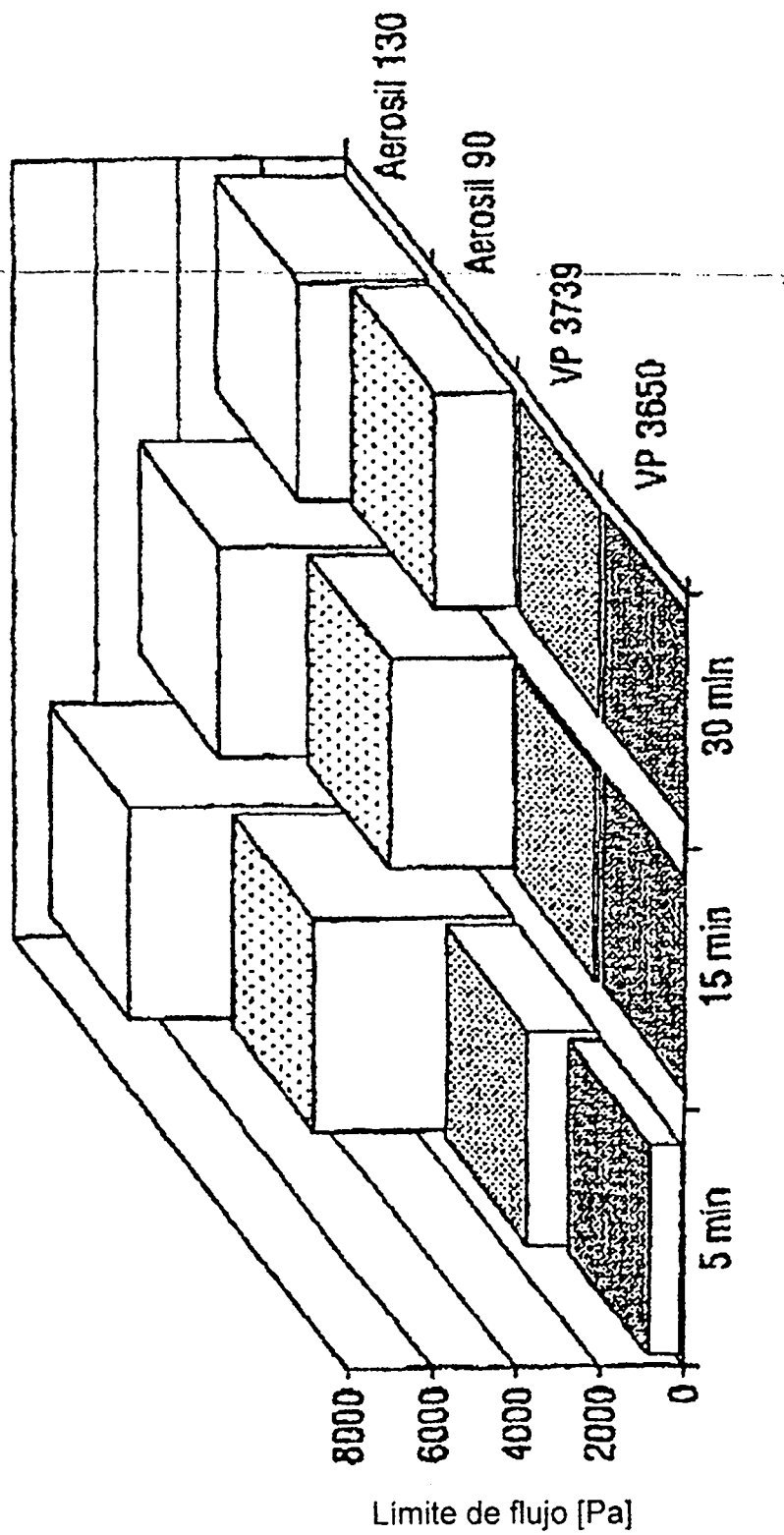


Fig. 5 Límites de flujo después de 5, 15, 30 minutos en el ácido silícico de 20%

