



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 138**

51 Int. Cl.:
C08K 5/56 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05767962 .3**
96 Fecha de presentación : **27.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1817372**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

54 Título: **Uso de composiciones de silicona endurecibles, activables por luz para la producción de artículos moldeados de pared gruesa o recubrimientos de pared gruesa.**

30 Prioridad: **28.07.2004 DE 10 2004 036 573**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2010

73 Titular/es:
Momentive Performance Materials GmbH
Building V 7
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Rist, Stefan;**
Bosshammer, Stephan;
Putzer, Markus;
Naumann, Thomas y
Irmer, Uwe

74 Agente: **Urizar Anasagasti, Jesús María**

ES 2 333 138 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

Uso de composiciones de silicona endurecibles, activables por luz para la producción de artículos moldeados de pared gruesa o recubrimientos de pared gruesa.

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones de silicona endurecibles o reticulables, activables por luz para la producción de artículos moldeados de pared gruesa, tales como moldes para composiciones de colada, composiciones de moldeo, sellantes, artículos moldeados protésicos o piezas moldeadas, juntas conformadas *in situ* y a procedimientos para su producción. Los recubrimientos o cuerpos moldeados de pared gruesa pueden componerse
10 de materiales termoplásticos, duroplásticos o elastoméricos, que se producen de manera conformada a partir de los cauchos o materiales de moldeo endurecibles correspondientes tras la deformación con acción térmica o la reticulación de resinas reactivas o mezclas de caucho. En el caso de la aplicación de calor en la conformación o la reticulación se observan efectos de contracción, que impiden un moldeo que respete la forma. La contracción conduce no sólo a que no se respete la forma, sino a problemas de desmoldeo en la extracción de los artículos moldeados del molde o a la rotura del objeto que ha de sellarse, tal como ranuras de sellado, objetos que han de incrustarse, tales como circuitos electrónicos, empalmadores de cable etc. Las piezas de gran volumen o de pared gruesa con espesores de pared superiores a 10 mm o un volumen superior a 1 litro, tales como aisladores, representan un problema especial, porque en este caso aparecen de manera especialmente evidente efectos de contracción y no se garantiza el endurecimiento a corto plazo hasta grandes profundidades, con presencia simultánea de cargas y pigmentos, a través de endurecimiento
20 térmico. Por eso se desea un endurecimiento a la temperatura de empleo del cuerpo moldeado o del recubrimiento, para mantener un efecto de contracción por expansión térmica lo más reducido posible. La temperatura de endurecimiento debería encontrarse por tanto habitualmente a la temperatura ambiental de desde 0 hasta 50°C. Esto significa que el endurecimiento de artículos moldeados o recubrimientos de este tipo se lleva a cabo preferiblemente con reacciones de adición, es decir, con mecanismos de reticulación que no provocan ninguna pérdida de masa durante el endurecimiento.

25 Además la temperatura necesaria para el endurecimiento del material de moldeo debe superar sólo de manera insignificante la temperatura ambiental. Cuando quieren producirse recubrimientos y artículos moldeados de pared gruesa a partir de materiales de moldeo de silicona, o sea, cauchos o resinas de silicona, puede recurrirse en principio a las reacciones de reticulación por radicales, por adición, por condensación o a diferentes formas de fotorreticulación. Como tipos de reticulación que no necesitan ningún calentamiento adicional se tienen en cuenta la reticulación por condensación, por adición y la fotorreticulación. Debido a la pérdida de masa de los productos de condensación se tendrán en cuenta con mayor detalle convenientemente para la solución del objetivo las reacciones de adición y las fotorreacciones. La reacción de adición controlada mediante inhibidores, en la que una reacción de hidrosililación conduce a la reticulación de los materiales de moldeo, necesita un inhibidor para garantizar un cierto tiempo de procesamiento de la masa que puede reaccionar. Sin embargo, esto requiere calentamiento o tiempos de reticulación más largos. Si se prescinde del inhibidor, se tienen tiempos de reticulación cortos, pero sin embargo hay que asumir tiempos de procesamiento igualmente cortos para los materiales de moldeo reactivos que pueden reticular. Por tanto habitualmente no puede desacoplarse el tiempo de reticulación del tiempo de procesamiento antes del comienzo de la reticulación. Entre los diferentes tipos disponibles de reticulación fotoactivada hay sistemas que requieren sistemas poliméricos organofuncionales complejos. Entre ellos hay también sistemas que esencialmente se componen de polihidrogenoalquilsiloxanos y polialquenilalquilsiloxanos más fácilmente disponibles. Para el uso de materiales de moldeo de silicona conocidos, que pueden endurecerse mediante activación por luz, existían hasta el momento limitaciones, cuando debían emplearse éstos para la producción de materiales de moldeo de pared gruesa, de gran volumen y adicionalmente pigmentados y debían endurecerse en poco tiempo o adicionalmente se requería endurecer igualmente
45 las zonas no expuestas a la luz, o sea las zonas de sombra.

No se ha propuesto ninguna composición ni ningún procedimiento, de cómo pueden realizarse de esta manera recubrimientos y artículos moldeados de pared gruesa y de gran volumen, especialmente cuando estos deben contener cargas adicionales y deben superar requisitos especiales con respecto a la resistencia mecánica o a la resistencia con respecto a esfuerzos de alta tensión destructivos. Sin embargo las piezas moldeadas tales como recubrimientos o aisladores de pared gruesa y de gran volumen deben cumplir estos requisitos. En el estado de la técnica se dan a conocer y se han reivindicado combinaciones de diferentes reacciones de reticulación para solucionar el problema. De este modo, el documento US 4 699 802 describe una reticulación de prepolímero de polihidrocabilsiloxano con grupos acrilato o metacrilato junto con un fotoiniciador radicalario. En este sentido tiene lugar una reticulación del polímero en las zonas expuestas a la luz UV. En las zonas no expuestas a la luz un endurecimiento por medio de la humedad del aire provoca la reticulación. En este caso son desventajosos el largo tiempo de endurecimiento posterior como consecuencia de la lenta difusión de la humedad del aire hacia las zonas no expuestas a la luz, la pérdida de masa por productos de condensación o de fraccionamiento así como la necesidad de la utilización de copolímeros de siloxano-acrilato de producción compleja que limitan la disponibilidad y la rentabilidad. Además, este procedimiento no puede utilizarse cuando tras la exposición a la luz UV de un elemento constructivo cerrado se descarta el acceso de la humedad del aire a las zonas expuestas y no expuestas a la luz. Por el contrario, el documento EP 0146307 A1 da a conocer un sistema de adición muy sencillo, en el que, con un complejo de platino fotoactivado seleccionado de complejos con sustituyentes alifáticos unidos en 3-sigma y eta-ciclopentadienilo, podían generarse recubrimientos repelentes de adhesivo (papeles antiadhesivos) en capas que se encuentran en el rango de los micrómetros. En este documento no se dio a conocer cómo pueden producirse recubrimientos o cuerpos moldeados de pared gruesa, que contienen carga y/o pigmento. Producir, mediante una simple colada o aplicación en capas, recubrimientos o artículos moldeados de pared gruesa con grosos de capa de varios milímetros o buenas propiedades mecánicas es por eso especialmente problemático, porque éstos por regla general requieren la adición de cargas espesantes o de refuerzo. Las cargas pueden

reducir drásticamente a su vez la transparencia en función del grosor de capa y con ello impedir la entrada de luz a las capas profundas. Por tanto, especialmente según el procedimiento descrito en el documento EP 0146307 no era posible producir recubrimientos o cuerpos moldeados de pared gruesa pigmentados o con alto contenido en carga con una alta resistencia. Además, el experto hubiera esperado que para el endurecimiento de recubrimientos o artículos moldeados de pared gruesa se necesitaran cantidades de platino extremadamente grandes, para alcanzar una reticulación suficientemente rápida y completa. Por tanto, al experto no se le sugiere el uso de las composiciones endurecibles por luz del documento EP 0146307 para la producción de recubrimientos o artículos moldeados de pared gruesa, ni mucho menos entonces recubrimientos o artículos moldeados pigmentados, opacos o translúcidos. Por tanto, el documento EP 358 452 A toma el camino de producir artículos moldeados de pared gruesa, tales como masas de moldeo dentales, con ayuda de fotosensibilizadores adicionales. El documento US 6 376 569 B1 (EP 561 893 B1), el documento US 6 046 250 A (EP 561 919 B1) o el documento WO 92-10544 A1 (EP 561 923 A1) dan a conocer materiales de moldeo de silicona similares, que se producen con el uso de fotosensibilizadores adicionales. Sin embargo este procedimiento es desventajoso, dado que el uso de los fotosensibilizadores adicionales puede ser desventajoso desde los puntos de vista ecológico y económico. El documento EP 832936 da a conocer una composición de caucho de silicona fluida, endurecible por luz para la producción de un molde maestro, que a su vez sirve para moldear una resina fluida endurecible por luz. El producto endurecido debe presentar una permeabilidad a la luz para la luz de una longitud de onda de desde 200 hasta 500 nm, medida en un grosor de 10 mm, de al menos el 10%, dado que si no la permeabilidad a la luz es demasiado reducida para el endurecimiento de las resinas fluidas endurecibles por luz de la réplica. Dado que los inventores del documento EP 832 936 aspiraron desde el principio a la producción de moldes maestros permeables a la luz, no se planteó en ese caso el problema de la producción de cuerpos moldeados de pared gruesa, especialmente que contenían carga o pigmento, menos transparentes. El documento EP 832936, para conseguir un endurecimiento lo más completo posible de la composición de silicona endurecible por luz, prescinde del uso de una carga de refuerzo, es decir enturbiadora (tal como especialmente determinados ácidos silícicos) y usa en su lugar una resina de silicona con unidades M y Q, para proporcionar una suficiente permeabilidad a la luz y dureza de los moldes maestros. Con estas composiciones no puede producirse por tanto cualquier recubrimiento o artículo moldeado de pared gruesa opcionalmente pigmentado. Sorprendentemente se encontró que es posible usar composiciones de siloxano endurecibles activables por luz especialmente sin la adición de fotosensibilizadores para la producción de recubrimientos y artículos moldeados de pared gruesa, especialmente que contienen carga y/o pigmento de menor transparencia, especialmente cuando se emplean determinados procedimientos. Por tanto, sorprendentemente es posible aprovechar las ventajas del uso de composiciones de siloxano endurecibles por luz o activables por luz, tales como una contracción reducida, una alta resistencia al arco voltaico y a la corriente de fuga así como buenas propiedades mecánicas también en la producción de artículos moldeados de pared gruesa especialmente que contienen carga y/o pigmento. Por tanto, la presente invención proporciona el uso de una composición de siloxano endurecible, activable por luz, que contiene:

- a) del 3 al 99% en peso de al menos un poliorganosiloxano con en promedio al menos dos grupos orgánicos insaturados por molécula, siendo el poliorganosiloxano un polisiloxano que contiene grupos alqueno,
- b) del 0,2 al 60% en peso de al menos un polihidrogenoorganosiloxano con en promedio al menos dos grupos SiH por molécula,
- c) del 0,1 al 60% en peso de al menos una carga oxídica con una superficie BET de desde 50 hasta 400 m²/g,
- d) al menos un catalizador fotoactivable, que contiene un metal seleccionado del grupo que consiste en Pt, Ru, Rh, Pd, Ir o Ni o un compuesto del metal mencionado, que corresponde a un contenido en metal de desde 1 hasta 500 ppm,
- e) del 0 al 30% en peso de opcionalmente uno o varios adyuvantes, con respecto en cada caso a la cantidad total de los componentes a) a c),

para la producción de artículos moldeados de pared gruesa, cuyo volumen puede alojar una esfera con un diámetro de al menos 3 mm.

Componente a)

Si-alqueno

En las composiciones de siloxano endurecibles, activables por luz, usadas según la invención, el poliorganosiloxano (a) que contiene grupos alqueno tiene preferiblemente un intervalo de viscosidad de desde 0,025 hasta 500 Pa.s, preferiblemente de 0,1 a 100 Pa.s (25°C; gradiente de cizallamiento D de 1 s⁻¹). Puede componerse de un polímero unitario o mezclas de diferentes poliorganosiloxanos, tal como diferentes polímeros esencialmente lineales (a1) con un bajo contenido en alqueno o mezclas de los polímeros esencialmente lineales (a1) y preferiblemente polímeros ramificados (a2) con un contenido en alqueno relativamente alto, tal como se describen aún con más detalle más adelante. El poliorganosiloxano (a) se compone preferiblemente al menos de las unidades de siloxano, que se seleccionan del grupo que consiste en las unidades M = R¹R₂SiO_{1/2}, D = R¹RSiO_{2/2}, T = R¹SiO_{3/2}, Q = SiO_{4/2} así como las unidades divalentes R², en las que R, R¹ y R² son tal como se definen más adelante. Según la invención pueden seleccionarse los poliorganosiloxanos (a) principalmente de dos grupos (a1) y (a2). El grupo (a1) representa el grupo de los poliorganosiloxanos con un contenido en grupos alqueno bajo de desde aproximadamente 0,002 hasta apro-

ES 2 333 138 T3

ximadamente 3,0 mmoles/g, más preferiblemente de entre 0,004 y 1,5 mmoles/g. Estos poliorganosiloxanos son por regla general esencialmente lineales.

5 El grupo (a2) representa el grupo de los poliorganosiloxanos con un contenido en grupos alqueno alto de desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 22 mmoles/g. Éstos pueden incluir poliorganosiloxanos tanto lineales como ramificados.

10 Los poliorganosiloxanos (a) se producen preferiblemente mediante una equilibración catalítica o policondensación catalizada, tal como se da a conocer en el documento US 6 387 487, columnas 3 y 4.

Los poliorganosiloxanos (a) pueden describirse con la fórmula general (I):



15 en la que

$$M = R^1R_2SiO_{1/2},$$

20 $D = R^1RSiO_{2/2},$

$$T = R^1SiO_{3/2},$$

25 $Q = SiO_{4/2},$

con

$$m1 = 1-1000$$

30 $a1 = 1-10$

$$b1 = 0-3000$$

35 $c1 = 0-50$

$$d1 = 0-1$$

$$e1 = 0-300,$$

40 en la que

R = un grupo orgánico, preferiblemente restos de hidrocarburo sustituido y no sustituido, más preferiblemente n-, iso-, terc- o alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂-alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₃₀ o arilo C₆-C₃₀, alquil C₁-C₁₂-arilo C₆-C₁₀, pudiendo estos restos R opcionalmente en cada caso estar sustituidos con uno o varios átomos de F y/o pudiendo 45 contener uno o varios grupos -O-.

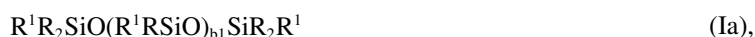
Los ejemplos de restos de hidrocarburo monovalentes R adecuados incluyen grupos alquilo, preferiblemente grupos CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, C₈H₁₇ y C₁₀H₂₁, grupos cicloalifáticos, tales como ciclohexiletilo, grupos arilo, tales como fenilo, tolilo, xililo, grupos aralquilo, tales como bencilo y grupos 2-feniletilo. Los restos de hidrocarburo halogenado monovalentes R preferidos tienen especialmente la fórmula C_nF_{2n+1}CH₂CH₂-, teniendo n un valor de desde 1 hasta 10, tal como por ejemplo CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂- y C₆F₁₃CH₂CH₂-. Un resto más preferido es el grupo 3,3,3-trifluoropropilo. Los restos R especialmente preferidos incluyen metilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo. R¹ = R o un resto alqueno C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, con la condición de que al menos dos restos R¹ sean un grupo orgánico que contiene alqueno, que preferiblemente se seleccionan de: restos de hidrocarburo que contienen alqueno sustituidos y no sustituidos, tales como alqueno C₂-C₁₂ n-, iso-, terc- o cíclico, vinilo, alilo, hexenilo, cicloalqueno C₆-C₃₀, cicloalquenalquilo, norborneniletilo, limonenilo, alquenilarilo C₈-C₃₀, en los que opcionalmente pueden estar presentes uno o varios átomos de -O- (de manera correspondiente a los restos de éter) y que pueden estar sustituidos con uno o varios átomos de F. Restos R¹ preferidos son grupos tales como vinilo, alilo, 5-hexenilo, ciclohexeniletilo, limonenilo, norborneniletilo, etilidenonorbornilo y estirilo, de manera especialmente preferible es 60 vinilo.

R₂ = un resto alqueno C₁-C₁₄ divalente alifático n-, iso-, terc- o cíclico, o un resto arileno C₆-C₁₄ o alquenilarilo, que en cada caso forma un puente entre dos unidades siloxilo M, D o T, por ejemplo -D-R₂-D-. A este respecto R₂ se selecciona preferiblemente de grupos alquenilarilo, arileno C₆-C₁₄ o alqueno C₁-C₁₄ divalentes alifáticos o aromáticos n-, iso-, terc- o cíclicos. Los ejemplos de grupos hidrocarburo divalentes R₂ adecuados, que pueden formar un puente entre unidades siloxilo, incluyen todos los restos alqueno y dialquilarileno, preferiblemente aquéllos tales como grupos -CH₂-, -CH₂CH₂-, CH₂(CH₃)CH-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈- y -(CH₂)₁₈-cicloalqueno, tales como ciclohexileno, grupos arileno, tales como fenileno, xileno. Su porcentaje en general no supera el 30% en

ES 2 333 138 T3

moles de todas las unidades siloxilo. Preferiblemente son grupos tales como alfa,omega-etileno, alfa,omega-hexileno o alfa,omega-fenileno.

En ellos las unidades siloxilo M, D, T y Q pueden estar distribuidas en bloques o estadísticamente en la cadena polimérica y estar enlazadas entre sí. Dentro de la cadena de polisiloxano cada unidad de siloxano puede ser igual o diferente. Los índices representan los grados de polimerización medios. Preferiblemente los índices son tal como sigue y se seleccionan convenientemente conforme a la viscosidad deseada. Los poliorganosiloxanos (a1) mencionados anteriormente presentan preferiblemente una estructura de fórmula general (Ia), preferiblemente de fórmula (Ia'),



en las que R y R¹ son tal como se definieron anteriormente y b1 < 3000.

Los poliorganosiloxanos (a1) de fórmulas (Ia) y (Ia') son esencialmente lineales y presentan un contenido en grupos orgánicos insaturados, que se encuentra preferiblemente entre 0,002 y 3, más preferiblemente entre 0,004 y 1,5 mmoles/g. El contenido en grupos orgánicos insaturados se refiere a este respecto al polimetilvinilsiloxano y ha de adaptarse de manera correspondiente dentro de los límites de viscosidad predeterminados a los grupos siloxilo con otros sustituyentes con otras masas molares. La expresión "esencialmente lineal" para los poliorganosiloxanos (a1), comprende preferiblemente aquellos poliorganosiloxanos, que contienen preferiblemente no más del 0,1% en moles de unidades de siloxano, que se seleccionan de las unidades T = RSiO_{3/2} o Q = SiO_{4/2}.

Las unidades siloxilo preferidas en los poliorganosiloxanos (a) son por ejemplo unidades alquensiloxilo, tales como dimetilvinilsiloxilo, unidades alquilsiloxilo, tales como unidades trimetilsiloxilo, dimetilsiloxilo y metilsiloxilo, unidades arilsiloxilo tales como unidades fenilsiloxilo, tales como unidades trifenilsiloxilo, dimetilfenilsiloxilo, difenilsiloxilo, fenilmetilvinilsiloxilo, fenilmetilsiloxilo. En los poliorganosiloxanos (a1) mencionados el resto R se encuentra preferiblemente como resto metilo con al menos el 90% en moles (preferiblemente del 90 al 99,99% en moles con respecto a los átomos de Si). Los grupos alquenoilo pueden estar unidos o bien en el extremo de cadena de una molécula de siloxano o bien como sustituyente en un átomo de silicio en una cadena de siloxano. En el caso de poliorganosiloxanos (a1) pobres en alquenoilo, esencialmente lineales, los grupos alquenoilo se encuentran preferiblemente sólo en el extremo de la cadena de la molécula de siloxano. Cuando se encuentran grupos alquenoilo en átomos de silicio internos de las cadenas de siloxano, su contenido en los poliorganosiloxanos (a1) pobres en alquenoilo es por tanto preferiblemente inferior a 0,01 mmoles/g o inferior al 0,0074% en moles con respecto a las unidades de siloxano.

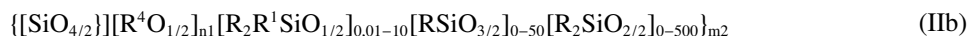
Para mejorar las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al desgarre progresivo de los productos reticulados se utilizan convenientemente mezclas de diferentes polímeros (es decir, hay al menos dos polímeros (a1) o al menos un polímero (a1) y (a2)) con diferente contenido en alquenoilo y/o diferente longitud de cadena, no superando convenientemente el contenido total en grupos insaturados 3,0 mmoles/g en el componente (a) con respecto a los polidimetilsiloxanos que contienen vinilo. De este modo pueden usarse por ejemplo mezclas de poliorganosiloxanos (a1) y (a2) en proporciones en mezcla de desde el 60 hasta el 100% en peso (a1) y del 0 al 40% en peso (a2). Tanto el poliorganosiloxano (a1) como la mezcla de (a1) y (a2) presentan preferiblemente una viscosidad de desde 0,025 hasta 500 Pa.s, de manera muy especialmente preferible de 0,2 a 100 Pa.s a 25°C. La viscosidad se mide según la norma DIN 53019 a 25°C y un gradiente de cizallamiento D = 1 s⁻¹. Preferiblemente el poliorganosiloxano (a1) presenta un número de unidades siloxilo de desde 20 hasta 3000, de manera especialmente preferible de 100 a 1500 (grado de polimerización medio P_n, que se refiere al polimetilvinilsiloxano y ha de adaptarse de manera correspondiente dentro de los límites de viscosidad predeterminados a los grupos siloxilo con otros sustituyentes con otras masas molares). El contenido en alquenoilo se determina en este caso a través de ¹H-RMN - véase A. L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 vol. 112 pág. 356 y ss. en Chemical Analysis ed. por J. D. Winefordner.

Una clase adicional de polímeros (a) preferidos, que junto con (a1) pueden formar el componente (a), son poliorganosiloxanos (a2) ricos en vinilo, opcionalmente ramificados, que pueden utilizarse para el aumento por ejemplo de la resistencia al desgarre progresivo o resistencia a la tracción en combinación con poliorganosiloxanos adicionales, tales como los definidos anteriormente.

Estos poliorganosiloxanos (a2) ramificados ricos en alquenoilo se dan a conocer por ejemplo en los documentos US 3 284 406, US 3 699 073, y contienen un porcentaje elevado de restos insaturados R¹, y pueden presentar a diferencia de los poliorganosiloxanos lineales un porcentaje elevado de unidades de siloxano T=RSiO_{3/2} o Q=SiO_{4/2} ramificadas o de ramificación, que en una forma de realización están presentes en más del 0,1% en moles, con respecto a los átomos de Si existentes. Sin embargo, la cantidad de las unidades de ramificación debe estar limitada porque este componente debe generar preferiblemente composiciones de silicona transparentes fluidas, de bajo punto de fusión (p.f. < 160°C) o con que pueden mezclarse con los polímeros (a1) restantes (> 70% de transmisión a 400 nm y un grosor de capa de 2 mm).

ES 2 333 138 T3

Los poliorganosiloxanos ramificados (a2) mencionados anteriormente son polímeros que contienen las unidades M, D, T y Q mencionadas anteriormente. Presentan preferiblemente las fórmulas empíricas generales (II), (IIa) a (IIb):



en las que R⁴ es un resto orgánico, tal como arilalquilo, arilo o alquilo C₁ a C₂₂. El resto R⁴O_{1/2} es preferiblemente metoxilo, etoxilo o hidroxilo con los índices preferidos

$$m2 = \text{de } 1 \text{ a } 100$$

$$n1 = \text{de } 0,001 \text{ a } 4$$

$$a2 = \text{de } 0,01 \text{ a } 10$$

$$b2 = \text{de } 0 \text{ a } 10$$

$$c2 = \text{de } 0 \text{ a } 50$$

$$d2 = 1.$$

La razón molar M:Q puede adoptar valores de desde 0,1 hasta 4:1 o M:T de desde 0,1 hasta 3:1, la razón de D:Q o D:T de desde 0 hasta 333 : 1, pudiendo contener las unidades M, D y T los restos R o R¹.

Los poliorganosiloxanos (a2) ramificados ricos en grupos alquenoilo incluyen especialmente poliorganosiloxanos fluidos, resinas fluidas o resinas sólidas solubles en disolventes orgánicos, que consisten preferiblemente en trialkilsiloxilo (unidades M) y unidades silicato (unidades Q), y que contienen preferiblemente unidades vinildimetilsiloxilo en una cantidad de al menos 3 mmoles/g. Estas resinas pueden presentar además hasta como máximo el 10% en moles de grupos alcoxilo u OH en los átomos de Si. En otra forma de realización preferida los poliorganosiloxanos (a2) presentan la fórmula general (Ia) con la condición de que presenten un contenido en vinilo elevado tal como se define más adelante (a2). En los poliorganosiloxanos ramificados (a2) mencionados anteriormente el resto R se encuentra preferiblemente como resto metilo con al menos el 50% en moles (es decir del 50 al 95% en moles con respecto a los átomos de Si), preferiblemente al menos el 80% en moles. El poliorganosiloxano (a2) rico en grupos alquenoilo, preferiblemente rico en grupos vinilo presenta preferiblemente un contenido en grupos alquenoilo superior a de 3 mmoles/g a aproximadamente 22 mmoles/g, que se refiere a polimetilvinilsiloxanos y ha de adaptarse de manera correspondiente dentro de los límites de viscosidad predeterminados a los grupos siloxilo con otros sustituyentes en el átomo de silicio con otra masa molar.

En una forma de realización preferida de la invención el poliorganosiloxano (a) comprende poliorganosiloxanos (a1) lineales, esencialmente pobres en vinilo, tales como los descritos anteriormente. Los poliorganosiloxanos (a2) ricos en vinilo, tales como los descritos anteriormente, pueden añadirse para mejorar las propiedades mecánicas, especialmente cuando la cantidad de la carga está limitada por ejemplo por motivo de la viscosidad. Otra mezcla preferida de los poliorganosiloxanos (a) contiene al menos dos poliorganosiloxanos (a1) acabados en los extremos con alquenoilo esencialmente lineales con diferentes contenidos en alquenoilo preferiblemente en vinilo. Con esta medida se pretende por un lado predeterminar una viscosidad lo más reducida posible de la composición de silicona, por otro lado posibilitar una estructura de reticulación con las uniones Si-H definidas a continuación del componente (b), que provocan resistencias mecánicas lo más altas posibles, tales como el alargamiento y la resistencia al desgarre progresivo de los cauchos de silicona. Cuando se usan mayores cantidades de alfa,omega-vinilsiloxanos de cadena corta (convenientemente por debajo de una viscosidad de 10 Pa.s), esto requiere mayores cantidades de alfa,omega-Si-H-siloxanos como los denominados extendedores de cadena, para formar estructuras de reticulación adecuadas.

Uno que contiene grupos alquenoilo, que no se compone de una mezcla de un poliorganosiloxano del tipo (a), está definido porque la distribución de la media ponderada y la numérica se deriva de una de las reacciones de polimerización conocidas, preferiblemente de la equilibración o la policondensación con catalizadores básicos o ácidos. Los procedimientos de este tipo con catalizadores alcalinos o ácidos se dan a conocer por ejemplo en el documento US 5 536 803, columna 4. Según este procedimiento los poliorganosiloxanos equilibrados presentan habitualmente una proporción Mw/Mn de desde 1 hasta 10, preferiblemente 1-2, sin considerar las fracciones con una masa molar inferior a 500 g/mol para el caso en el que R = metilo y R¹ = vinilo.

Para la reacción de polimerización con catalizadores básicos o ácidos pueden utilizarse tanto los diversos ciclo-siloxanos, poliorganosiloxanos lineales, como también 1,3-diviniltetrametildisiloxano simétrico, otros siloxanos de cadena más larga con un acabado en los extremos con trialkilsiloxilo o grupos terminales OH. A modo de ejemplo

ES 2 333 138 T3

se utilizan para esto los hidrolizados de diferentes alquilclorosilanos, tales como vinildimetilclorosilano y/o dimetildiclorosilano y los siloxanos terminados en trialquilo obtenidos a partir de los mismos solos o en mezcla con otros siloxanos. El grado de polimerización medio P_n de los poliorganosiloxanos (a), medido como media numérica M_n mediante CPG y con poliestireno como patrón, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde $P_n > 20$ a 3000, el intervalo más preferido se encuentra en P_n de 200 a 1500. Los polímeros (a) definidos de esta manera permiten en combinación con polihidrogenosiloxanos adecuados, descritos a continuación, del componente (b) la producción de artículos moldeados o masas de moldeo, que presentan propiedades mecánicas elásticas suficientemente buenas, tales como alargamiento de rotura, resistencia a la tracción y resistencia al desgarre progresivo así como estabilidad de las propiedades mecánicas.

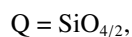
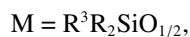
Componente b)

Polisiloxanos que contienen Si-H

Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) se seleccionan preferiblemente de poliorganosiloxanos lineales, cíclicos o ramificados que contienen SiH de fórmula general (II):



en la que



en la que

R = alquilo C_1 - C_{12} n-, iso- o terc-, alcoxi C_1 - C_{12} -alquilo C_1 - C_{12} , cicloalquilo C_5 - C_{30} o arilo C_6 - C_{30} , alquil C_1 - C_{12} -arilo C_6 - C_{10} , pudiendo estos restos R opcionalmente en cada caso estar sustituidos con uno o varios átomos de F y/o pudiendo contener uno o varios grupos -O-,

$R^3 = R$ o hidrógeno, con la condición de que al menos dos restos R^3 de cada molécula sean hidrógeno, pudiendo aparecer ambos simultáneamente en una molécula, sin embargo al menos dos restos R^3 por molécula son hidrógeno, R se define anteriormente, preferiblemente es R = metilo.

$R_2 =$ un resto alquilenilo C_1 - C_{14} divalente alifático n-, iso-, terc- o cíclico, o es un resto alquilenarilo o arileno C_6 - C_{14} , que en cada caso forma un puente entre dos unidades siloxilo M, D o T,

$$m3 = \text{de } 1 \text{ a } 1000$$

$$a4 = \text{de } 1 \text{ a } 10$$

$$b4 = \text{de } 0 \text{ a } 1000$$

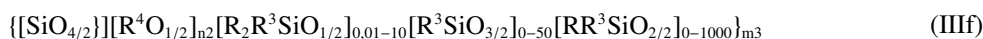
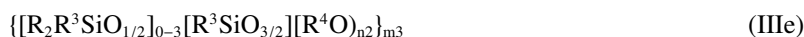
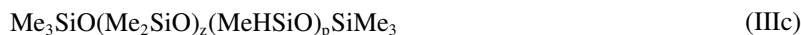
$$c4 = \text{de } 0 \text{ a } 50$$

$$d4 = \text{de } 0 \text{ a } 1$$

$$e2 = \text{de } 0 \text{ a } 300.$$

Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) son preferiblemente poliorganosiloxanos lineales, cíclicos o ramificados, cuyas unidades siloxilo se seleccionan convenientemente de $M = R_3SiO_{1/2}$, $M^H = R_2HSiO_{1/2}$, $D = R_2SiO_{2/2}$, $D^H = RHSiO_{2/2}$, $T = RSiO_{3/2}$, $T^H = HSiO_{3/2}$, $Q = SiO_{4/2}$, en los que estas unidades se seleccionan preferiblemente de unidades $MeHSiO$ o $Me_2HSiO_{0.5}$ además de opcionalmente otras unidades organosiloxilo, preferiblemente unidades dimetilsiloxilo. Las unidades siloxilo pueden encontrarse enlazadas entre sí en bloques o estadísticamente en la cadena polimérica. Cada unidad de siloxano de la cadena de polisiloxano puede portar restos idénticos o diferentes. Los índices de fórmula (III) describen el grado de polimerización medio P_n medido como media numérica M_n , determinada mediante CPG (poliestireno como patrón), que se refieren al polihidrogenometilsiloxano y han de adaptarse dentro de los límites de viscosidad predeterminados a los grupos siloxilo con otros sustituyentes y otro peso molecular. El poliorganohidrogenosiloxano (b) comprende especialmente todas las estructuras poliméricas líquidas, fluidas y sólidas de fórmula (III) con los grados de polimerización resultantes de los índices indicados anteriormente. Se prefieren los poliorganohidrogenosiloxanos fluidos a 25°C (b) con baja masa molar, es decir inferior a aproximadamente 60000 g/mol, preferiblemente inferior a 20000 g/mol. Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) preferidos son estructuras, que se seleccionan del grupo que puede describirse mediante las fórmulas (IIIa-IIIe)

ES 2 333 138 T3



con

$z =$ de 0 a 1000

$p =$ de 0 a 100

$z+p =$ de 1 a 1000

$n2 =$ de 0,001 a 4

en la que $\text{R}^4\text{O}_{1/2}$ es un resto alcoxilo en el silicio,

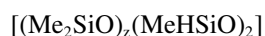
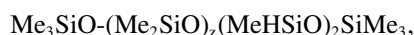
R^3 es tal como se definió anteriormente.

Una forma de realización preferida de la clase de compuestos (IIIe) y (III f) son por ejemplo los compuestos de monoméricos a poliméricos, que pueden describirse mediante la fórmula $[(\text{Me}_2\text{HSiO})_4\text{Si}]_{m3}$. La concentración de SiH se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 17 mmoles/g, que se refiere a los polihidrogenometilsiloxanos y ha de adaptarse dentro de los límites de viscosidad predeterminados a los grupos siloxilo con otros sustituyentes.

En una elección especialmente preferida de la fórmula (IIIb) con $\text{R} =$ metilo y $z > 0$ los agentes reticulantes poliméricos presentan para la concentración de SiH un valor preferido de desde 0,05 hasta 12 mmoles de SiH/g. En caso de que $z = 0$, tal como en la fórmula (IIIc) con $\text{R} =$ metilo, la concentración de SiH se encuentra preferiblemente en 7-17 mmoles de SiH/g.

En una forma de realización preferida de la invención el poliorganohidrogenosiloxano (b) se compone de al menos un poliorganohidrogenosiloxano (b1) con dos grupos Si-H por molécula y al menos un poliorganohidrogenosiloxano del tipo (b2) con más de dos grupos Si-H por molécula. En esta forma de realización el componente (b) se compone de al menos dos organohidrogenopolisiloxanos diferentes, que generan diferentes estructuras de reticulación, para producir junto con polisiloxanos de baja viscosidad del componente (a) elastómeros de silicona de alta resistencia. A estos organohidrogenopolisiloxanos diferentes se les pueden atribuir dos funciones. Los poliorganohidrogenosiloxanos bifuncionales (b1) actúan como los denominados extendedores de cadena, los poliorganohidrogenosiloxanos (b2) de mayor funcionalidad (> 2) actúan como agentes reticulantes. La composición de silicona usada según la invención contiene preferiblemente al menos un extendedor de cadena bifuncional (b1) y al menos un agente reticulante (b2).

Los ejemplos de estructuras preferidas del componente (b1) en la composición de caucho de silicona según la invención incluyen los extendedores de cadena (b1) tales como:



Los agentes reticulantes (b2) contienen compuestos tales como:



ES 2 333 138 T3

(MeHSiO)_p,

(HMe₂SiO)₄Si

5 MeSi(OSiMe₂H)₃

en los que p, z, son tal como se definieron anteriormente.

10 Las mezclas de este tipo a partir de los denominados extendedores de cadena y agentes reticulantes pueden usarse por ejemplo, tal como se describe en el documento US 3 697 473. En otra forma de realización preferida la cantidad de los componentes (b1) y (b2) asciende a

del 0 al 70% en moles (b1)

15 del 30 al 100% en moles (b2), con respecto a (b1) y (b2).

En caso de que sea necesario un aumento de la velocidad de reticulación, esto puede conseguirse por ejemplo mediante el aumento de la razón de SiH con respecto a alqueno, una cantidad elevada de catalizador (d) o mediante un aumento del porcentaje de poliorganosiloxanos (b2), que contienen unidades HMe₂SiO_{0,5}.

Los poliorganosiloxanos (b) son preferiblemente solubles para el siloxano o fluidos a temperatura ambiente, es decir presentan preferiblemente menos de 1000 unidades siloxilo, es decir tienen preferiblemente viscosidades inferiores a 40 Pa.s a 25°C y D = 1 s⁻¹.

25 La longitud de cadena de los agentes reticulantes como componente (b2), que se componen mayoritariamente de unidades MeHSiO, se encuentra preferiblemente en de 3 a 200, de manera especialmente preferible se encuentra en de 15 a 60 unidades MeHSiO.

30 La longitud de cadena de los extendedores de cadena como componente (b1), que están compuestos mayoritariamente de unidades Me₂SiO y HMe₂SiO_{1/2}, se encuentra preferiblemente en de 2 a 100, de manera especialmente preferible se encuentra en de 2 a 60 unidades Me₂SiO.

35 El contenido en SiH se determina en la presente invención a través de ¹H-RMN, véase A. L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 Vol. 112 pág. 356 y ss. en Chemical Analysis ed. por J. D. Winefordner.

Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) pueden producirse mediante procedimientos en sí conocidos, por ejemplo con una condensación o equilibración ácida, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento US 5 536 803. Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) pueden ser también productos de reacción, que se derivan de una hidrosililación de organohidrogenosiloxanos con siloxanos que contienen grupos alqueno en presencia de los catalizadores (c), encontrándose el contenido en SiH resultante preferiblemente dentro de los límites definidos anteriormente. A este respecto resultan organohidrogenosiloxanos (b) con puentes de grupos alqueno o R₂. Los poliorganohidrogenosiloxanos (b) pueden ser también productos de reacción, que se derivan de la condensación de por ejemplo organohidrogenoalcoxisiloxanos (b) con hidroxil- o alcoxisilanos o siloxanos, tal como se describe por ejemplo en el documento US 4 082 726, por ejemplo columnas 5 y 6.

50 Según la invención la razón del componente (b) con respecto al componente (a) se selecciona preferiblemente de tal manera que haya una razón molar de Si-H con respecto a unidades Si-alqueno de desde aproximadamente 0,5 hasta 20 : 1, preferiblemente de desde 1 hasta 3 : 1.

La cantidad preferida de los poliorganohidrogenosiloxanos (b) se encuentra en de 0,1 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente (a).

55 A través de la razón de unidades SiH con respecto a unidades Si-alqueno puede influirse en muchas propiedades, tales como las propiedades mecánicas elásticas, la velocidad de reticulación, la estabilidad y la pegajosidad superficial.

Componente c)

60 *Carga*

Las mezclas de caucho de silicona usadas según la invención contienen además del 0,1 al 60% en peso de al menos una carga oxídica con una superficie BET de desde 50 hasta 400 m²/g.

65 Éstas incluyen por ejemplo todas las cargas de partícula fina, es decir que presentan partículas inferiores a 100 μm, es decir están compuestas preferiblemente de tales partículas. Preferiblemente se trata en el caso de las cargas de los denominados ácidos silícicos de refuerzo, que permiten la producción de elastómeros opacos, más transparentes,

ES 2 333 138 T3

es decir aquellos que mejoran las propiedades mecánicas elásticas tras la reticulación, aumentan la resistencia, tales como por ejemplo ácidos silícicos pirógenos o precipitados con superficies BET de entre 50 y 400 m²/g, que en este caso preferiblemente están hidrofobizados superficialmente de manera especial. El componente (c) se utiliza preferiblemente en cantidades de desde 1 hasta 100 partes en peso, preferiblemente de 10 a 70 partes en peso, aún más preferiblemente de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente (a). Las cargas con superficies BET superiores a 50 m²/g permiten la producción de elastómeros de silicona con propiedades mecánicas elásticas mejoradas. Sin embargo, la resistencia mecánica elástica y la transparencia aumentan en por ejemplo ácidos silícicos pirógenos por primera vez por encima de 90 m²/g, por eso se prefieren, aún más se prefieren los ácidos silícicos tales como por ejemplo Aerosil 200, 300, HDK N20 o T30, Cab-O-Sil MS 7 o HS 5 con más de 200 m²/g de superficie BET. Con una superficie BET creciente aumenta también la transparencia de las mezclas de silicona que la contienen. Los nombres comerciales de los denominados ácidos silícicos de precipitación, en inglés "Wet Silicas", son por ejemplo Vulkasil VN3 o FK 160 de Degussa o Nipsil LP de Nippon Silica K.K y otros.

Como cargas no transparentes, denominadas no de refuerzo, sirven por ejemplo polvos de cuarzo, tierras diatómeas, polvos de cristobalita, micas, óxidos e hidróxidos de aluminio, óxidos de Ti, Fe y Zn, cretas u negros de carbón con superficies BET de desde 0,2 hasta 50 m²/g. Estas cargas pueden obtenerse bajo un gran número de nombres comerciales tales como Sicron, Min-U-Sil, Dicalite Crystallite. Las denominadas cargas inertes o extendedores con superficies BET inferiores a 50 m²/g no deben contener convenientemente para la aplicación en los cauchos de silicona según la invención ninguna partícula (< 0,005% en peso) por encima de 100 µm, para que en el procesamiento adicional no aparezca ningún problema en el procesamiento posterior, tal como el paso de tamices o toberas, o puede influirse de manera desventajosa en las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas generadas a partir de las mismas.

A las cargas enturbiaadores pertenecen especialmente también los pigmentos no transparentes especialmente inorgánicos.

El uso de estas cargas enturbiaadoras sólo es preferible cuando la transparencia no es importante y deben promoverse otras propiedades funcionales con su ayuda, tales como por ejemplo la pigmentación o propiedades eléctricas.

Tal como conoce el experto, una carga puede ser también un pigmento. A modo de aclaración se pretende para la presente invención que todos los pigmentos inorgánicos se incluyan en el término carga como componente (c), mientras que se pretende que todos los colorantes o pigmentos restantes, especialmente los estabilizadores y colorantes orgánicos se incluyan dentro de la definición de los adyuvantes (e).

Con el término carga (c) se hace referencia a cargas, inclusive sus adyuvantes de proceso o agentes de dispersión o agentes de hidrofobización unidos opcionalmente a la superficie, que influyen en, preferiblemente reducen, la interacción de la carga con el polímero, por ejemplo la acción espesante. En el caso del tratamiento superficial de las cargas se trata preferiblemente de una hidrofobización con silanos o siloxanos. Puede tener lugar por ejemplo "in situ" mediante la adición de silazanos, tales como hexametildisilazano y/o 1,3-diviniltetrametildisilazano, con adición de agua, se prefiere la hidrofobización "in situ". Puede tener lugar también con otros agentes de tratamiento de cargas convencionales, tales como vinilalcoxisilanos, por ejemplo viniltrimetoxisilano, otros silanos con grupos organofuncionales insaturados, tales como metacriloxipropiltrialcoxisilanos, pero también poliorganosiloxanodiolos con longitudes de cadena de desde 2 hasta 50, que portan restos orgánicos insaturados, para proporcionar sitios reactivos para la reacción de reticulación. Ejemplos de ácidos silícicos, hidrofobizados previamente con diferentes silanos, que pueden obtenerse comercialmente son: Aerosil R 972, R 974, R 976 o R 812 o por ejemplo HDK 2000 o H30. Nombres comerciales a modo de ejemplo para los denominados ácidos silícicos de precipitación hidrofobizados, en inglés "Wet Silicas", son Sipernat D10 o D15 de Degussa. Estos ácidos silícicos hidrofobizados previamente se prefieren menos que los ácidos silícicos hidrofobizados con silazanos "in situ". Con la elección de la cantidad del tipo de carga, su cantidad y el tipo de hidrofobización puede influirse en las propiedades mecánicas elásticas y las propiedades reológicas, es decir de la técnica de procesamiento, de las mezclas de caucho de silicona.

En una forma de realización preferida la composición de silicona usada según la invención contiene al menos una carga de refuerzo (c), que presenta al menos una superficie BET superior a 50 m²/g, preferiblemente superior a una superficie BET de 80 m²/g. En esta forma de realización especialmente preferida la carga (c) usada es una carga oxídica, que puede obtenerse mediante un procedimiento, que comprende las etapas:

- a. mezclar al menos un silano reactivo i) con al menos una carga oxídica opcionalmente en presencia de agua,
- b. separar los constituyentes de bajo punto de ebullición contenidos en la mezcla,
- c. añadir al menos un silano reactivo ii), sin añadir agua y opcionalmente calentar la mezcla.

Etapa a)

La etapa a) contiene mezclar al menos un silano reactivo i) con al menos una carga oxídica opcionalmente en presencia de agua. La etapa a) se realiza convenientemente en un intervalo de temperatura de desde aproximadamente temperatura ambiente (25°C) hasta aproximadamente 200°C y de aproximadamente presión normal (1013 mbar) a aproximadamente 30 bar. Preferiblemente el mezclado tiene lugar a temperatura ambiente y presión normal. El

ES 2 333 138 T3

mezclado se realiza en un aparato de mezclado convencional, tal como amasadora, aparato de disolución, turbinas de mezclado, mezcladora de tornillo sin fin, caldera de agitación, preferiblemente en una amasadora o un aparato de disolución. La duración del mezclado alcanza por ejemplo de desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 400 minutos. La etapa a) se realiza en presencia de agua, seleccionándose el silano reactivo i) de organosilazanos, hexaorganodisilazanos, trialquilsililaminas, trialquilsililoximas, trialquilsililamidadas u organoalcoxisilanos. El agua sirve en este caso como reactivo para la formación de productos intermedios hidroxifuncionales de los silanos reactivos mencionados. Cuando se usan organosilanoles como silanos reactivos i), puede prescindirse de la adición de agua, lo que sin embargo no excluye la adición de agua.

El agua puede servir además también como fase continua fluida en la etapa a), en la que el silano reactivo i), la carga oxídica, los productos intermedios mencionados anteriormente y los productos de fraccionamiento de la reacción de agua y silanos reactivos i) están dispersos o disueltos. La fase continua fluida puede formarse además mediante otros disolventes, tales como disolventes inorgánicos u orgánicos, polímeros de baja o alta viscosidad. Es decir, que los polímeros, cuyo refuerzo debe servir para la carga, ya pueden estar presentes durante la modificación de la carga, o dicho de otro modo, que la modificación de la carga puede tener lugar en presencia de los polímeros de refuerzo o de la composición endurecible, tal como por ejemplo en presencia del componente a) descrito más adelante de una composición de poliorganosiloxano endurecible.

La cantidad de agua que se usa en la etapa a), debe medirse al menos de tal manera que los silanos reactivos i) mencionados puedan hidrolizarse. Convenientemente se añade tanta agua a la mezcla en la etapa a), que los productos de reacción de la reacción del silano reactivo i) con el agua permanezcan todavía en la fase acuosa o puedan diluirse suficientemente. Preferiblemente la cantidad de agua asciende a al menos aproximadamente 5 partes en peso de agua con respecto a 100 partes en peso del silano i), preferiblemente la cantidad de agua usada asciende a aproximadamente de 10 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del silano reactivo i).

Si se usa el agua como fase continua fluida, en cualquier caso se alcanza esta cantidad. En este caso la cantidad de agua usada asciende a preferiblemente al menos aproximadamente 300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica.

Si se usa otra fase continua fluida como agua en la etapa a), entonces su cantidad asciende a preferiblemente al menos aproximadamente 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica.

La etapa a) de mezclado del silano reactivo i) con la carga oxídica puede realizarse opcionalmente también en presencia de un catalizador. La presencia de un catalizador tiene lugar preferiblemente, cuando se usan organoalcoxisilanos u organosilanoles como silanos reactivos i). Los catalizadores incluyen por ejemplo: ácidos y bases débiles con pK_a de desde 4 hasta 9. Los ejemplos incluyen: amoniaco, alquilamina, ácidos carboxílicos, hidrogenocarbonatos, hidrogenofosfatos, hidrogenosulfatos, sales ácidas de ácidos carboxílicos, semiésteres de ácido carbónico, etc. El catalizador se emplea convenientemente en cantidades de desde el 0,5 hasta el 20% en peso con respecto a la cantidad del silano reactivo i).

Las cantidades del silano reactivo i) y de la carga oxídica usadas en la etapa a) dependen entre otros de su tipo, tal como por ejemplo de la superficie específica de la carga. Para conseguir una modificación suficiente de la carga en la etapa a), se usan convenientemente al menos aproximadamente 3 partes en peso del silano reactivo i) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica. Una cantidad de menos de 3 partes en peso del silano reactivo i) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica es en general menos preferida, dado que debe contarse con una modificación superficial demasiado reducida. El silano reactivo i) se usa preferiblemente en una cantidad de como máximo aproximadamente 30 partes en peso del silano reactivo i) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica. Un intervalo de cantidades más preferido del silano reactivo i) usado se encuentra en aproximadamente de 8 a 15 partes en peso del silano reactivo i) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxídica.

El silano reactivo i) usado en la etapa a) es un silano que opcionalmente mediante la reacción con agua puede formar productos intermedios reactivos adecuados que pueden reaccionar con la superficie de una carga oxídica. Preferiblemente se seleccionan aquellos silanos reactivos i) del grupo que consiste en organosilazanos, hexaorganodisilazanos, organosilanoles, trialquilsililaminas, trialquilsililoximas, trialquilsililamidadas u organoalcoxisilanos. Más preferiblemente se seleccionan los silanos reactivos i) de hexaorganodisilazanos y organosilanoles. De manera especialmente preferible son hexametildisilazano, 1,3-divinitetrametildisilazano, trimetilsilanol y vinildimetilsilanol.

La carga oxídica usada en la etapa a) puede ser cualquier óxido metálico. Se selecciona convenientemente de ácidos silícicos, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, óxidos de titanio, que se producen según diferentes procedimientos, tal como mediante hidrólisis por llama, procedimientos de precipitación, etc. La superficie específica según BET de estas cargas oxídicas se encuentra preferiblemente en al menos aproximadamente 50 m²/g, aún más preferiblemente en al menos aproximadamente 90 m²/g. Los ejemplos incluyen: ácidos silícicos pirógenos, tales como Aerosil (Degussa), HDK (Wacker), Cab-O-Sil (Cabot). Una carga más preferida, que se trata según la invención, es el ácido silícico, más preferiblemente con una superficie específica según BET de al menos aproximadamente 200 m²/g.

Según la invención también es posible usar una mezcla de una o varias, especialmente dos, cargas con diferentes superficies específicas. Mediante la elección de diferentes, especialmente dos, cargas con diferentes superficies específicas es posible mantener el efecto de la invención, concretamente la fluidez de composiciones poliméricas no

ES 2 333 138 T3

endurecidas, muy alto y simultáneamente no obtener en la composición polimérica endurecida ningún empeoramiento de las propiedades mecánicas (elásticas), es decir actuar además de manera de refuerzo.

5 Etapa b)

La etapa b) contiene la separación de componentes de bajo punto de ebullición de la mezcla obtenida en la etapa a) mediante el ajuste de aquellas condiciones de presión y de temperatura, de manera que los constituyentes de bajo punto de ebullición contenidos en la mezcla se evaporan. Los constituyentes de bajo punto de ebullición de este tipo son especialmente constituyentes con un punto de ebullición inferior a 180°C a presión normal (1013 mbar), tales como agua, amoníaco, alcoholes, aminas, hidroxilaminas, amidas y silanoles, que se han formado en la etapa a). Las condiciones de presión y de temperatura adecuadas son por ejemplo temperaturas de desde 30 hasta 250°C y presiones de desde aproximadamente 0,01 hasta 1013 mbar. Las temperaturas superiores a 250°C son menos preferibles en la etapa b), dado que puede producirse una descomposición de la fase continua fluida, especialmente cuando se trata a este respecto de polímeros fluidos. Preferiblemente, la evaporación de los constituyentes de bajo punto de ebullición tiene lugar a una temperatura de desde 120 hasta 180°C y presión normal (1013 mbar). La etapa b) tiene lugar convenientemente en el aparato de mezclado mencionado en la etapa a) con agitación o amasado. La etapa b) se sigue realizado convenientemente hasta que el porcentaje de los constituyentes de bajo punto de ebullición de la mezcla ha disminuido hasta menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso, aún más preferiblemente menos del 0,5% en peso. El porcentaje de los constituyentes de bajo punto de ebullición en la mezcla obtenida en la etapa b) se determina convenientemente manteniendo la mezcla a una temperatura de 150°C/20 mbar durante 45 minutos.

25 Etapa c)

La etapa c) del procedimiento según la invención contiene la adición de al menos un silano reactivo ii), sin añadir agua y opcionalmente el calentamiento de la mezcla obtenida. La adición del silano reactivo ii) tras la separación de los constituyentes de bajo punto de ebullición en la etapa b) tiene lugar convenientemente tras el ajuste de aquellas condiciones de presión y de temperatura, en las que el tiempo de contacto entre el silano reactivo ii) y la carga oxidica tratada previamente permite una reacción suficiente de ambos componentes.

El mezclado del silano reactivo (ii) puede tener lugar por ejemplo a una temperatura de desde temperatura ambiente hasta 150°C preferiblemente a presión normal. Preferiblemente la adición tiene lugar a temperatura ambiente.

Tras la adición satisfactoria del silano reactivo puede aumentarse opcionalmente la temperatura, siempre que el silano permanezca durante un cierto tiempo en la mezcla o permanezca en contacto con la carga oxidica tratada previamente.

El tiempo de contacto tras la adición satisfactoria debería ascender a convenientemente al menos aproximadamente 30 minutos. El tiempo de contacto depende de la temperatura de contacto, de la reactividad de los silanos ii) así como de su concentración en la mezcla. El tiempo de contacto puede ascender a hasta 30 días, especialmente cuando el contacto tiene lugar a temperatura ambiente. Principalmente es posible dejar la carga tras el tratamiento con el silano ii) sin una operación de separación adicional y usarla. Sin embargo es recomendable, en una etapa adicional, que en principio corresponde a la etapa b), separar de la mezcla también los componentes de bajo punto de ebullición que quedan en la mezcla tras la etapa c) tales como el silano ii) en exceso así como el producto de reacción del mismo. Las condiciones de esta etapa de separación adicional pueden corresponder a este respecto esencialmente a las condiciones de la etapa b). Las etapas b) y c) pueden repetirse opcionalmente una o varias veces.

Los silanos reactivos ii) de la etapa c) pueden ser iguales a o diferentes de los silanos reactivos que se usan en la etapa a). Preferiblemente se usan en la etapa c) los mismos silanos reactivos, tal como en la etapa a). Los silanos reactivos ii) de la etapa c) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en organosilanos, hexaorganodisilanos, trialkilsililaminas, trialkilsililoximas o trialkilsililamidas. Más preferiblemente, los silanos reactivos ii) se seleccionan de hexaorganodisilanos. La cantidad del silano reactivo ii) usada en la etapa c) es en general menor que la cantidad del silano reactivo i) usada en la etapa a). La cantidad del silano reactivo ii) usada en la etapa c) depende por ejemplo de la cantidad del silano reactivo i) usado en la etapa a). Básicamente es válido que cuanto menor sea la cantidad del silano reactivo i) usado en la etapa a), mayor será la cantidad del silano reactivo ii) usada en la etapa c). Para conseguir una modificación suficiente de la carga en la etapa c), se usan convenientemente menos de aproximadamente 15 partes en peso del silano reactivo ii) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxidica, más preferiblemente menos de aproximadamente 3 partes en peso del silano reactivo ii). Una cantidad inferior a 0,1 partes en peso del silano reactivo ii) con respecto a 100 partes en peso de la carga oxidica es en general menos preferible, dado que la cantidad no puede interaccionar de manera suficientemente fiable con la superficie de la carga oxidica.

La etapa c) se realiza sin añadir agua. Se estableció concretamente que la adición agua, tal como tiene lugar en la etapa a), en la etapa c) conduce sorprendentemente a que no tenga lugar en una medida suficiente la reducción de la viscosidad estructural en la composición con los polímeros.

Las cargas oxidicas (c) modificadas en superficie obtenidas según el procedimiento según la invención se añaden a las composiciones mencionadas anteriormente preferiblemente en cantidades de desde aproximadamente 0,001 hasta

ES 2 333 138 T3

aproximadamente 50 partes en peso por 100 partes en peso de los polímeros a) + b) o de las composiciones reticulables. Más preferiblemente son de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 partes en peso de la carga oxídica modificada por cada 100 partes en peso de los polímeros a) + b).

- 5 Mediante el procedimiento según la invención se generan cargas oxídicas, que provocan un espesamiento menor que las cargas hidrofobizadas según los procedimientos anteriores del estado de la técnica con una superficie de partida igual.

10 Mediante el uso de esta carga especial se obtienen composiciones de caucho de silicona especialmente fluidas, sin que se alteren las propiedades mecánicas de los elastómeros de silicona de pared gruesa endurecidos. Esto es especialmente válido también, cuando la presencia de poliéteres como tensioactivo para la hidrofiliación de la superficie de los elastómeros de silicona espesa de manera indeseada las composiciones de caucho de silicona no endurecidas. Las cargas oxídicas modificadas obtenidas según el procedimiento descrito anteriormente conducen incluso en presencia de poliéteres en la incorporación en las composiciones de caucho de silicona usadas según la invención sólo a un efecto de espesamiento reducido, que limita la procesabilidad de las masas poliméricas. Esto representa especialmente una ventaja cuando la composición de caucho de silicona usada según la invención tras la activación por luz pretende pasar sin presión a un molde o ésta, aplicada sobre un sustrato, debe fluir por su propia gravedad.

20 Componente (d)

Catalizador

El componente (d), el catalizador de hidrosililación, contiene preferiblemente al menos un metal, que se selecciona del grupo que consiste en Pt, Pd, Rh, Ni, Ir o Ru. El catalizador de hidrosililación puede usarse en forma metálica, en forma de un compuesto complejo y/o como sal. Los catalizadores pueden usarse con o sin materiales de soporte en estado coloidal o pulverulento. El catalizador de metal noble es preferiblemente un catalizador de platino fotoactivable, que proporciona un tiempo de estado líquido suficiente, es decir un tiempo de procesamiento hasta la gelificación de los componentes mencionados anteriormente, después de que estos se añadieran conjuntamente. Por un lado debe permitir una rápida reticulación, por otro lado no provocar la misma mientras que no se hayan terminado las etapas de preparación para la realización de una vulcanización completa de un cuerpo moldeado, tal como las de la conformación, el mezclado, el llenado de un molde. Los ejemplos de catalizadores fotoactivables incluyen complejos de η -diolefin- σ -aril-platino tal como se dan a conocer en los documentos US 4 530 879, EP 122 008, EP 146307 o US 2003-0199603, así como compuestos de platino, cuya reactividad puede controlarse por ejemplo con ésteres de ácidos azodicarboxílicos, tal como se da a conocer en el documento US 4 640 939. Los compuestos de platino fotoactivables que pueden usarse además son aquéllos, seleccionados del grupo, cuya reactividad con ligandos fotoactivables, tales como dicetonas por ejemplo benzoilacetonas o ésteres de ácidos acetilendicarboxílicos y catalizadores de platino, que están incrustados en resinas orgánicas fotodegradables. Otros catalizadores de Pt se mencionan a modo de ejemplo en el documento US 3 715 334 o US 3 419 593 y Lewis, Colborn, Grade, Bryant, Sumpter y Scott en *Organometallics*, 1995, 14, 2202-2213. La formación de catalizadores fotoactivables puede tener lugar también “*in situ*” en la composición de caucho de silicona utilizada, al utilizar complejos de Pt⁰-olefina y añadir ligando fotoactivables correspondientes. Los complejos de Pt⁰-olefina se producen por ejemplo en presencia de 1,3-diviniltetrametildisiloxano (M^{Vi}₂) mediante la reducción de ácido hexacloroplatínico o de otros cloruros de platino.

45 Los catalizadores de platino fotoactivables que pueden usarse en este caso no se limitan a los ejemplos mencionados anteriormente.

La cantidad del componente (d) se encuentra en 1-500 ppm, de manera especialmente preferible en 2-100 ppm, calculado como metal, con respecto al peso de los componentes (a) a (c).

50 La velocidad de hidrosililación se determina por el compuesto catalizador seleccionado, su cantidad así como el tipo y la cantidad de un componente inhibidor (e) adicional. Las cantidades del catalizador tienen un límite superior por los costes generados así como un límite inferior por el efecto catalítico fiable. Por tanto, las cantidades por encima de 100 ppm de metal en la mayoría de los casos no son rentables, las cantidades por debajo de 1 ppm no son fiables. Se prefiere especialmente una concentración del componente (d), en la que la concentración del metal se encuentre entre 1-10 ppm, aún más preferiblemente en 1-5 ppm. Como soporte para los catalizadores pueden seleccionarse todas las sustancias sólidas, siempre que no inhiban la hidrosililación de manera indeseada, o reduzcan la transparencia para la fotoactivación. Los soportes pueden seleccionarse del grupo de los geles o ácidos silícicos pulverulentos o polímeros o resinas orgánicas y utilizarse según las condiciones de la transparencia deseada, preferiblemente son soportes no enturbiadores.

Adyuvantes (e)

Inhibidores

65 Puede influirse en la velocidad de la reacción de hidrosililación de manera conocida mediante una serie de compuestos adicionales, los denominados inhibidores (e). Con ello puede ejercerse una influencia adicional sobre la velocidad de reticulación tras la fotoactivación, es decir se determina a qué temperatura y en qué tiempo se endurece o

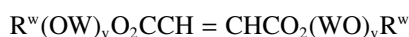
ES 2 333 138 T3

vulcaniza la composición de silicona o mezcla de caucho tras la fotoactivación para dar un cuerpo moldeado elástico.

5 Los inhibidores adecuados para la hidrosililación fotoactivable según la invención con concentraciones de platino superiores a 30 ppm de platino son inhibidores, tales como vinilsiloxano, 1,3-diviniltetrametil-disiloxano o tetraviniltetrametiltetracilosiloxano. También pueden usarse otros inhibidores conocidos tales como por ejemplo etinilciclohexanol, 3-metilbutinol o maleato de dimetilo.

10 Los inhibidores sirven para retrasar la reacción de reticulación de manera deseada tras la fotoactivación.

Fundamentalmente pueden utilizarse todos los inhibidores conocidos para la clase del grupo de los metales del platino, siempre que no se obtenga ya mediante la elección de los ligandos del catalizador (d) un tiempo de procesamiento suficientemente largo. Una forma de realización preferida es utilizar el catalizador sin el inhibidor. Ejemplos del gran número de inhibidores conocidos son compuestos orgánicos insaturados tales como amidas etilénicamente insaturadas (documento US 4 337 332); compuestos acetilénicos (documentos US 3 445 420, US 4 347 346), isocianatos (documento US 3 882 083); siloxanos insaturados (documento US 3 989 667); diésteres insaturados (documentos US 4 256 870, US 4 476 166 y US 4 562 096), hidroperóxidos (documento US 4 061 609), cetonas (documento US 3 418 731); sulfóxidos, aminas, fosfinas, fosfitos, nitrilos (documento US. 3 344 111), diaziridinas (documento US 4 043 977). La clase más conocida de los inhibidores son los alquinoles, tal como se describen en el documento US 3 445 420. Estos son, por ejemplo etinilciclohexanol y 3-metilbutinol y los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados del documento US 4 256 870 así como maleato de dialilo y maleato de dimetilo y los fumaratos de los documentos US 4 562 096 y US 4 774 111, tales como fumarato de dietilo, fumarato de dialilo o maleato de bis-(metoxiisopropilo). De la serie de los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados son inhibidores preferidos los maleatos y fumaratos de fórmula general



en la que:

30 R^w se selecciona del grupo de los restos alquilo C_1 - C_{10} , tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, etc., y restos arilo, tales como fenilo o bencilo, un resto alqueno tal como vinilo o alilo,

W se selecciona independientemente de restos alqueno C_2 - C_4 divalentes, el índice "v" tiene el valor 0 ó 1.

35 La cantidad del componente inhibidor se selecciona de modo que pueda ajustarse el tiempo de reticulación deseado en las condiciones de procesamiento seleccionadas especialmente de acuerdo con el catalizador (d) y los otros componentes de manera adecuada, es decir el tiempo y la temperatura. La cantidad del componente inhibidor es preferiblemente del 0,0001 al 2% en peso de uno o varios inhibidores con respecto a la cantidad de los componentes (a) a (c). En caso de que se use el componente inhibidor, se dosifican de manera preferible aproximadamente del 0,001 al 0,5% en peso, de manera especialmente preferible del 0,05 al 0,2% en peso de alquinoles con contenidos en metal del componente (d) de desde 10 hasta 100 ppm. Preferiblemente, el inhibidor se selecciona del grupo que consiste en alquinoles y vinilsiloxanos. Una ventaja del uso según la invención con respecto a sistemas endurecibles de manera puramente térmica consiste en que puede prescindirse del uso de inhibidores, sin que deban asumirse tiempos de estado líquido acortados.

45 Las mezclas de caucho de silicona que se reticulán por adición usadas según la invención contienen además opcionalmente adyuvantes (e) adicionales, tales como por ejemplo ablandadores o aceites de separación o de hidrofiliación, tales como aceites de polidimetilsiloxano, sin grupos SiH o alqueno reactivos con una viscosidad de preferiblemente 0,001-10 Pa.s a 25°C. Además, pueden usarse agentes de desmoldeo adicionales tales como derivados de ácidos grasos o alcoholes grasos. En este caso son ventajosos los compuestos que se segregan rápidamente y migran a las superficies. La estabilidad tras la acción de aire caliente puede aumentarse, por ejemplo, con estabilizadores de aire caliente conocidos, tales como compuestos de Fe, Ti, Ce, y sales orgánicas de los mismos, preferiblemente sus complejos orgánicos. Además, los cuerpos moldeados obtenidos según la invención pueden contener también colorantes orgánicos, tales como colorantes enturbiadores y no enturbiadores.

La cantidad total de los adyuvantes (e) asciende preferiblemente a de 0 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente (a) y (b).

60 Las composiciones endurecibles tras fotoactivación, que pueden utilizarse especialmente para la producción de artículos moldeados de pared gruesa se caracterizan porque esta composición contiene:

del 3 al 99% en peso de al menos un polisiloxano que contiene grupos alqueno a),

65 del 0,2 al 60% en peso de al menos un polisiloxano con funcionalidad SiH b),

del 0,1 al 60% en peso de al menos una carga c),

ES 2 333 138 T3

al menos un catalizador fotoactivable d), que corresponde a un contenido en metal de desde 1 hasta 500 ppm,

del 0 al 30% en peso de uno o varios adyuvantes e),

con respecto en cada caso a la cantidad total de los componentes a) a c).

En una forma de realización preferida la composición de silicona usada según la invención contiene:

- a) 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano que contiene grupos alquenoilo con un intervalo de viscosidad de desde 0,025 hasta 500 Pa.s (25°C; gradiente de cizallamiento D de 1 s^{-1}),
- b) desde 0,1 hasta 200 partes en peso de al menos un poliorganohidrogenosiloxano, utilizándose de 0,5 a 20 moles, preferiblemente de 1 a 5 moles de los grupos SiH por mol de los grupos alquenoilo,
- c) opcionalmente desde 1 hasta 100 partes en peso de una o varias cargas,
- d) desde 0,5 hasta 1000 ppm de al menos un catalizador de hidrosililación calculado como metal con respecto a la cantidad de los componentes (a) a (c),
- e) opcionalmente desde el 0,0001 hasta el 2% en peso de uno o varios inhibidores con respecto a la cantidad de los componentes (a) a (c), y opcionalmente adyuvantes adicionales.

El uso de las composiciones de las composiciones de caucho de silicona usadas según la invención puede obtenerse mediante el mezclado de los componentes (a) a (e), reuniendo convenientemente las sustancias en secuencias preferidas y reuniéndose preferiblemente al menos dos mezclas parciales inmediatamente antes de la activación. El mezclado de los componentes individuales de la mezcla de caucho de silicona tiene lugar a este respecto preferiblemente en recipientes con agitación, mezcladoras estáticas, especialmente mezcladoras estáticas dinámicas, adecuados, igualmente pueden usarse también toberas mezcladoras de dos componentes, tal como es habitual en la pulverización con lacas reactivas. También puede realizarse la combinación de todas las mezcladoras estáticas posibles y toberas pulverizadoras simples. Como mezcladoras estáticas preferidas han destacado las mezcladoras estáticas dinámicas, que con ayuda de elementos de mezclado giratorios favorecen el proceso de mezclado.

Para la producción de las dos mezclas parciales se mezclan preferiblemente los poliorganosiloxanos (a), cargas de refuerzo (c) y opcionalmente el agente de hidrofobización correspondiente a (c), preferiblemente hexametildisilazano y opcionalmente diviniltetrametildisilazano con agua o los silanoles producidos previamente a partir de los mismos preferiblemente a temperaturas de desde 10 hasta 100°C al menos de 20 minutos a 120 minutos en una unidad de mezclado adecuada para materiales de alta viscosidad, tal como por ejemplo una amasadora, aparato de disolución, mezcladora planetaria u otras mezcladoras de tornillo sin fin. A continuación se evaporan a de 120 a 160°C los agentes de hidrofobización en exceso y el agua a presión normal, después opcionalmente a vacío a una presión de desde 100 hasta 20 mbar.

A esta denominada mezcla madre se añaden según la composición deseada de las mezclas parciales que contienen (a) y (c) componentes adicionales tales como el componente fotoactivable (d) y (e) y opcionalmente la denominada carga no de refuerzo (c) convenientemente entre 10 y 120 minutos a 10-160°C. Esto da como resultado por ejemplo una mezcla parcial (1). A este respecto se mantiene convenientemente este componente con el catalizador activable por luz a una cantidad pequeña con respecto a la otra mezcla parcial, porque el primero debe conservarse protegido frente a la luz.

Se obtiene una mezcla parcial (2) adicional, al añadir a la mezcla madre el endurecedor (b). Opcionalmente pueden añadirse además también los componentes (e) y opcionalmente la denominada carga no de refuerzo (c) convenientemente entre 10 y 60 minutos a 10-160°C. En una forma de realización preferida adicional se añade esta carga no de refuerzo tras la activación por luz a las mezclas parciales. Mediante la adición conjunta de las mezclas parciales (1) y (2) convenientemente con acceso o exclusión de la luz definidos se obtiene la composición de silicona fotoactivable o fotoactivada que puede reaccionar.

En una forma de realización preferida del procedimiento se producen las mezclas de caucho de silicona que se reticular por adición, fotoactivables mediante la producción de al menos dos mezclas parciales (1) y (2), que contienen más de uno pero no todos los componentes (a) a (e). La distribución preferida en mezclas parciales sirve para un mejor manejo y almacenamiento, al poder aplazar mediante la distribución de los componentes reactivos y catalizadores, que contienen los constituyentes (a) a (e), la reacción de estos componentes entre sí hasta inmediatamente antes de reunir todos los constituyentes antes de la fotoactivación y el conformado o la adición de aditivos adicional por ejemplo con pigmentos. Para la producción de mezclas parciales que no reaccionan se produce mediante mezclado por ejemplo una mezcla parcial (1), que se compone de los componentes (a), (c) y (d) y opcionalmente (e), así como una mezcla parcial (2), que se compone al menos de los componentes (b) y opcionalmente (e). Por motivos de un manejo conveniente se mezcla la mezcla parcial (2) de los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (e). Fundamentalmente pueden utilizarse

ES 2 333 138 T3

todas las mezclas parciales posibles para un almacenamiento más largo, siempre que el componente (a), (b) y (d) no estén presentes simultáneamente en una mezcla parcial y se activen. Por eso se separa convenientemente el componente (b) y (d), cuando se encuentra (a) simultáneamente o se separan (b) y (a), cuando se encuentra (d) simultáneamente en la misma mezcla parcial.

5

El constituyente (d) puede mantenerse de manera más o menos ventajosa en cada uno de los componentes, siempre que los componentes (a), (b) que reaccionan entre sí no se encuentren juntos simultáneamente y el componente (d) pueda almacenarse con protección frente a la luz. El inhibidor (e) puede encontrarse en cada mezcla parcial, preferiblemente es la combinación en una mezcla parcial con (b). Para que la composición de silicona usada según la invención presente una fluidez suficiente, la viscosidad inmediatamente después del mezclado de las mezclas parciales descritas anteriormente con el componente catalizador (d) antes de la conformación asciende a menos de 3000 Pa.s (25°C) con un gradiente de cizallamiento $D = 10 \text{ s}^{-1}$, preferiblemente a menos de 1000 Pa.s. La razón del módulo de elasticidad con respecto al módulo de pérdidas, es decir, G' con respecto a G'' , es inferior a 1.

10

15

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención la composición de silicona es endurecible tras la fotoactivación de desde 0,01 hasta 100 s en el plazo de menos de 6 min., es decir tras este tiempo se obtiene una superficie no adhesiva. No adhesivo significa que puede separarse una resina colada reactiva endurecible sobre la superficie.

20

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento según la invención, la composición de silicona presenta un tiempo de gelificación de 30 a 900 s a 30°C medido en un vulcámetro UV evaluado según la norma ASTM D 4473.

25

Las composiciones endurecibles, activables por luz usadas para la producción de artículos moldeados de pared gruesa se irradian para la fotoactivación con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm.

30

Para ello, la composición endurecible, activable por luz preferiblemente se carga en un molde, cuya superficie presenta al menos una zona de un material permeable a UV, que se compone de cuarzo o plásticos permeables a UV. Éstos son por consiguiente o bien moldes o bien estaciones de exposición a la luz, que se componen completamente de un material permeable a UV o que presentan una ventana con un tamaño superior a 0,1 cm² de abertura interior frente a la fuente de radiación.

35

En una forma de realización se usa la composición de manera que la fotoactivación tiene lugar en un lugar separado para la conformación. En el caso de este uso la duración de la irradiación se caracteriza porque es menor que el tiempo de gelificación de la composición de siloxano endurecible. Preferiblemente, la duración de la irradiación a una intensidad de irradiación dada asciende a menos de 1/10 del tiempo de gelificación. Con ello se consigue que la composición obtenida, aún fluida, opcionalmente tras la adición de carga y/o pigmento pueda transferirse a un molde siguiente o a un proceso de conformación posterior o pueda aplicarse sobre un sustrato y endurecerse ahí sin irradiación adicional opcionalmente a temperatura elevada.

40

En una forma de realización adicional, la composición según la invención puede usarse de tal manera que se mezcla la composición endurecible por luz sometida en primer lugar a irradiación antes de transferirse a un molde, antes de un proceso de conformación o antes de la aplicación sobre un sustrato con al menos un pigmento y/o una carga, especialmente, cuando estos aditivos reducen la transparencia.

45

Las composiciones según la invención pueden usarse para la producción de aisladores de alta tensión, juntas conformadas *in situ*, artículos moldeados protésicos o piezas moldeadas.

50

Las composiciones descritas anteriormente, especialmente aquellas composiciones que contienen cargas oxídicas modificadas en superficie obtenidas según el procedimiento según la invención, se usan por ejemplo para la producción de artículos moldeados y masas de moldeo. Estas cargas sirven a este respecto para reforzar las propiedades mecánicas (elásticas). Ejemplos preferidos de los artículos moldeados mencionados son por ejemplo masas de moldeo, tales como material de moldeo dental, obturaciones, tales como las denominadas juntas "conformadas *in situ*", los denominados "revestimientos conformados" (masas de inclusión), obturaciones de (empalmadores de) cable, juegos de cables, cualquier artículo moldeado, tal como punzones (de estampación) y cojinetes a presión (de estampación) para el proceso de tampografía "Pad printing", tintas de impresión (masas de baja viscosidad para etiquetar o rotular sustratos flexibles).

55

60

Las masas de moldeo o artículos moldeados incluyen también la producción de artículos protésicos con el uso de la composición endurecible según la invención como masas de moldeo así como también como artículo moldeado que va a usarse, tales como por ejemplo miembros de sustitución, materiales auxiliares médicos, cosméticos o protésicos adaptados a las formas corporales, tales como auriculares para audífonos o protección contra el ruido para la zona de trabajo, imitaciones similares al cuerpo para proporcionar prótesis estéticamente configuradas, plantillas ortopédicas, plantillas, ayudas para sentarse y tumbarse, tales como colchones o reposacabezas o la fijación de miembros durante el tratamiento médico. Los artículos moldeados o masas de moldeo producidos según la invención mencionados se obtienen convenientemente mediante el endurecimiento de las composiciones tras la acción de la luz. Preferiblemente, las composiciones se ofrecen fundidas en moldes o como masa de colada endurecible, fotoactivable.

65

ES 2 333 138 T3

Los artículos moldeados de pared gruesa obtenidos según el procedimiento según la invención presentan preferiblemente una permeabilidad a la luz, medida en un grosor de 10 mm inferior al 10%, más preferiblemente inferior al 5%, medida como la transmisión con un fotómetro a 400 nm.

5 La invención proporciona también un procedimiento para la producción de recubrimientos de artículos moldeados de pared gruesa, que se caracteriza porque se irradia la composición endurecible, activable por luz con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm, siendo la duración de la irradiación menor que el tiempo de gelificación, y transfiriéndose la composición obtenida a continuación a un molde, a un proceso de conformación o aplicándose sobre un sustrato y endureciéndose después sin irradiación adicional opcionalmente a temperatura elevada. La determinación del tiempo de gelificación permite la previsión exacta de los parámetros de procesamiento, la elección de procesos de procesamiento ventajosos y el ajuste a las condiciones de procedimiento deseadas.

15 Para la determinación exacta de los tiempos de reticulación se realiza una reticulación o bien en un vulcámetro según la norma DIN 53529 o, lo que en este caso es especialmente preferible, con un vulcámetro UV de la empresa Thermo Haake Karlsruhe, para poder seguir la reacción de reticulación iniciada mediante activación por luz. A este respecto, mediante la medición de los mencionados valores t , tales como t_{10} o t_{90} , puede determinarse un tiempo, tras el que a la temperatura dada ha tenido lugar un aumento del 10% o del 90% del momento de torsión con respecto al valor final del momento de torsión tras la reticulación completa.

20 Como criterio para la procesabilidad de las composiciones de siloxano preferiblemente de viscosidad relativamente baja ha resultado ventajosa la medición del punto de gelificación con el vulcámetro UV especialmente según los criterios de la norma ASTM D 4473. Evaluaciones similares se encuentran en Thomas G. Metzger, *The Rheology Handbook*, Vincentz Verlag 2002, página 143 o según las normas DIN ISO 16945, DIN ISO 9396 con el cronómetro de gelificación. El punto de gelificación caracteriza a este respecto de manera reológica el estado en el que el módulo de elasticidad $G' = G''$, significando G'' el módulo de pérdidas. El tiempo de gelificación es de manera correspondiente el tiempo tras el comienzo de la irradiación y reposo a 25°C hasta el punto de gelificación, en el que $G' = G''$. Con esto puede controlarse el tiempo de reticulación, llegarse a una conclusión con respecto a la procesabilidad y pueden adoptarse medidas para controlar la velocidad de la reacción.

30 Estos procedimientos para el uso de las composiciones según la invención incluyen como forma de realización adicional, que se mezcla la composición endurecible, activable por luz sometida a irradiación, antes de la transferencia al molde, el proceso de conformación o antes de la aplicación sobre un sustrato con al menos un pigmento y/o una carga. Esto significa, por ejemplo, que la composición activable por luz recorre una estación de exposición a la luz, tal como por ejemplo un conducto de alimentación transparente hasta un molde de endurecimiento, en el que se activa y después se alimenta a un proceso de conformación, en el que a continuación tiene lugar el endurecimiento.

Un procedimiento adicional para la producción de artículos moldeados de pared gruesa se caracteriza porque la composición endurecible, activable por luz se carga en un molde, cuya superficie presenta al menos una zona de un material permeable a UV, que se compone de cuarzo o plásticos permeables a UV, y se irradia con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm. Esta ventana adecuada para la activación por luz tendrá convenientemente al menos un tamaño, tal como se definió anteriormente, cuando está presente como única ventana. En el caso de un gran número de ventanas pueden utilizarse también superficies más pequeñas.

45 El procedimiento para la activación por luz o el uso de las composiciones endurecibles, activables por luz tiene lugar con activación con irradiación de UV de la longitud de onda 180-700 nm, opcionalmente con el uso de sensibilizadores, preferiblemente a 200-500 nm. La adición de sensibilizadores habituales en el comercio, tales como benzofenonas, etc. permite la activación con luz de mayor longitud de onda o mejores rendimientos de la luz.

50 En el procedimiento según la invención o en el caso del uso según la invención de la composición para la producción de recubrimientos o artículos moldeados de pared gruesa se selecciona para la activación por luz una fuente de radiación UV del grupo de los radiadores UV tales como lámparas de xenón que pueden accionarse como lámparas de luz de destello, lámparas de mercurio no dopadas o dopadas con hierro o galio, lámparas de Wood y lámparas de excímero. La intensidad de exposición a la luz (dosis de radiación x tiempo de irradiación por elemento de volumen) se selecciona dependiendo del procedimiento seleccionado, de la composición seleccionada, de la temperatura de la masa de modo que resulte un tiempo de procesamiento suficiente.

60 Los artículos moldeados de pared gruesa mencionados anteriormente deseados pueden obtenerse según el procedimiento mencionado anteriormente. Artículos moldeados de pared gruesa, que se obtienen según el procedimiento según la invención, son especialmente aquellos, cuyo volumen puede alojar o rodear una esfera con un diámetro de al menos 3 mm, más preferiblemente de al menos 5 mm y aún más preferiblemente de al menos 10 mm.

65 Con ello pueden producirse artículos moldeados de pared gruesa tales como por ejemplo un aislador de alta tensión o una junta conformada *in situ*, sin la exposición directa a la luz de la obturación o el artículo conformado. El bajo nivel de temperatura durante el endurecimiento de desde 0°C hasta preferiblemente 80°C, más preferiblemente de 10 a 40°C provoca una contracción especialmente reducida. Con ello se facilita claramente el desmoldeo especialmente de cuerpos moldeados de gran volumen o gran superficie con cavidades o muescas.

ES 2 333 138 T3

Los artículos moldeados de gran volumen generados presentan una resistencia eléctrica excelente así como corriente de fuga de alta tensión (IEC 587) o resistencia al arco voltaico.

Las composiciones o el procedimiento también pueden usarse para posibilitar recubrimientos de pared gruesa, tales como un recubrimiento de tipo revestimiento conformado. Los recubrimientos de este tipo sirven por ejemplo para la protección frente al polvo o sacudida mecánica o se utilizan como capa amortiguadora para relés con carga mecánica, circuitos electrónicos en automóviles, aviones, bombas, unidades móviles o unidades externas de disco duro en ordenadores.

10

Ejemplos

Realización del endurecimiento por luz y medición de la velocidad de reticulación.

15 Como fuentes luminosas para el endurecimiento se utilizaron distintos tipos de lámparas:

- (XA) Lámpara de destello (xenón) (empresa Blässing, Essen), con una potencia de salida de 34,9 J/destello a 12,5 Hz.
- 20 - (XB1) Lámparas UV de mercurio a alta presión con (dopado de hierro, galio) una potencia de 400-8000 W, empresa Hönle, Múnich,
- (XB2) Radiador a media presión Noblelight Hanau de la empresa Heraeus sin y con dopado (hierro, galio) con una potencia de: 150-8000 W
- 25 - (XC) Lámpara UV a media presión Cleo Swift HPA 400 W de Philips.

30 La vulcanización de la composición de silicona que se reticula tras activación por luz se realizó según los métodos de los ejemplos 4 a 8:

Para la determinación de la velocidad de reticulación fuera del procedimiento de procesamiento según la invención se evaluaron las mezclas reactivas además con un reómetro de la empresa Thermo Haake, Karlsruhe RheoStress 600 que se componía de una unidad de medición con una placa de vidrio de cuarzo (abajo)/una placa de titanio de 20 mm (arriba). Como fuente luminosa sirvió una fuente luminosa puntual UV UV-LQ 400/C de Dr. Göbel UV-Elektronik GmbH, Ettlingen, equipada con una lámpara UV Cleo Swift HPA 400 W de Philips con una separación a la muestra de 33 mm, que estaba limitada al 80% de la potencia. La valoración de los resultados de medición tuvo lugar con el software RheoWin Pro de Haake. Para ello se añadieron 0,75 g de una mezcla, que se generó previamente sin luz a mano con una varilla agitadora a partir de las mezclas parciales 1 a 3 de los ejemplos 2 ó 3 tras irradiación individual, después de que éstas se desgasificaran previamente a vacío a 20 mbar. A continuación se expuso esta mezcla a la fuente luminosa puntual UV durante el tiempo mencionado en cada caso. Para ello deberían simularse, entre otros, aproximadamente los tiempos de irradiación aplicados en los procedimientos respectivos con respecto a la velocidad de reticulación. Los módulos G' y G'' se midieron con el reómetro por oscilación en el modo de deformación con el tiempo (barrido 2 Hz, CD, de esfuerzo controlado 0,01 +/- 0,001 (ajuste del aparato adimensional)) durante 10 minutos a 25°C.

Ejemplo de referencia 1

50

Composición de revestimiento conformado

Mezcla parcial 1

55 En un recipiente con agitación se mezclan, sin luz, 5 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 200 mPa.s (25°C). Se añaden a esta mezcla, con protección frente a la luz, 0,26 partes en peso de un catalizador, que se compone de 1000 partes en peso de un polidimetilsiloxano lineal acabado en los extremos con vinilo con una viscosidad de 1 Pa.s a 25°C con un contenido en vinilo de 0,13 mmoles/g así como 1 parte en peso de trimetil-(metil)-ciclopentadienilplatino (empresa Strem) con un contenido en platino del 61,1%. La mezcla se conservó sin luz hasta la exposición a la luz.

60

Mezcla parcial 2

65 En un recipiente con agitación se mezclan 45 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 200 mPa.s (25°C) y con un contenido en vinilo de 0,3 mmoles/g, 4 partes en peso a aproximadamente 25°C de un polihidrogenometil-dimetilsiloxano acabado en los extremos con trimetilsiloxilo de fórmula $M_2D_{20}D^H_{20}$ con SiH a 7,4 mmoles/g y una viscosidad de 40 mPa.s.

ES 2 333 138 T3

Ejemplo 2

Mezcla dura

5 *Producción de una composición de silicona de alta dureza no transparente tras activación mediante luz UV*

En una amasadora se mezclan 51,05 partes en peso de un polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 0,2 Pa.s a 25°C, 12,5 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 1 Pa.s a 25°C con 24 partes en peso de ácido silícico EXP 6303 (Degussa con BET 85 m²/g) (c) durante aproximadamente una hora a de 30°C a 40°C.

Mezcla parcial 2

15 En una amasadora se mezclan 32,25 partes en peso de un polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 0,2 Pa.s a 25°C, 12,5 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 1 Pa.s a 25°C con 24 partes en peso de carga EXP 6303 de ácido silícico (c) durante aproximadamente una hora a de 30°C a 40°C.

20 A 68,7 g de esta mezcla parcial se le añaden tras enfriar, 18,8 partes en peso de un agente reticulante que se compone de un polidimetilhidrogenometilsiloxano acabado en los extremos con trimetilsiloxilo y un contenido en SiH de 7,4 mmoles/g, 40 mPa.s a 25°C de fórmula general M₂D₂₀D^H₂₀.

Mezcla parcial 3

25 A las mezclas parciales 1 y 2 se les añade, tal como se describe más adelante, la mezcla parcial 3 protegida frente a la luz, que contiene 2,9 partes en peso de un catalizador, que se compone de 1000 partes en peso de un polidimetilsiloxano lineal acabado en los extremos con vinilo con una viscosidad de 1 Pa.s a 25°C con un contenido en vinilo de 0,13 mmoles/g así como 1 parte en peso de trimetil-(metil)-ciclopentadienil-platino (empresa Strem) con un contenido en platino del 61,1%. La mezcla parcial 3 o las mezclas parciales que contienen el catalizador (d) deben conservarse sin luz.

Ejemplo 3

35 *Producción de una composición de silicona para aisladores*

En una amasadora se mezclan 19,8 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 10 Pa.s a 25°C, 2,4 partes de hexametildisilazano, 0,028 partes en peso de 1,3-diviniltetrametildisilazano y 1,14 partes en peso de agua, a continuación con 9,3 partes en peso de ácido silícico pirógeno (c) con una superficie BET de 300 m²/g, se calienta hasta aproximadamente 100°C, se agita aproximadamente una hora y después se libera del agua y de restos de silazano/silanol en exceso a de 150°C a 160°C mediante evaporación (al final vacío a p = 20 mbar). A continuación se diluye con 16,75 partes en peso de un polidimetilsiloxano (a2) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 10 Pa.s.

45 *Mezcla parcial 2*

50 En una amasadora se mezclan 19,8 partes en peso de polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo, 2,73 partes en peso de hexametildisilazano, 0,035 partes en peso de 1,3-diviniltetrametildisilazano y 1,14 partes en peso de agua así como con 10,95 partes en peso de ácido silícico pirógeno (c) con una superficie BET de 300 m²/g, a continuación se calienta hasta aproximadamente 100°C, se agita aproximadamente una hora y después se libera del agua y los restos de silazano/silanol en exceso a de 150°C a 160°C mediante evaporación (al final vacío a p = 20 mbar). A continuación se diluye esta mezcla con 2,26 partes en peso de polidimetilsiloxano (a2) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 10 Pa.s.

55 A 34 g de esta mezcla parcial se le añaden tras enfriar, 10,9 partes en peso de una mezcla de agente reticulante que consiste en polidimetilhidrogeno-metilsiloxano acabado en los extremos con dimetilhidrogenosiloxilo con una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C con un contenido en SiH de 0,12 mmoles/g de fórmula general M^H₂D₂₀₀, 1,14 partes en peso de un polidimetilhidrogeno-metilsiloxano acabado en los extremos con trimetilsiloxilo y un contenido en SiH de 4,15 mmoles/g, 35 mPa.s a 25°C de fórmula general M₂D₂₀D^H₁₀, 0,57 partes en peso de un polidimetilhidrogeno-metilsiloxano acabado en los extremos con trimetilsiloxilo y un contenido en SiH de 2,3 mmoles/g con una viscosidad de 40 mPa.s a 25°C de fórmula general M₂D₁₀₀D^H₂₀.

Mezcla parcial 3

65 A las mezclas parciales 1 y 2 se les añade, tal como se describe más adelante, la mezcla parcial 3 protegida frente a la luz, que contiene 1,88 partes en peso de un catalizador, que se compone de 4000 partes en peso de un polidimetilsiloxano lineal acabado en los extremos con vinilo con una viscosidad de 1 Pa.s a 25°C con un contenido en vinilo de 0,13 mmoles/g así como 1 parte en peso de trimetil-(metil)-ciclopentadienil-platino (empresa Strem) con

ES 2 333 138 T3

un contenido en platino del 61,1%. La mezcla parcial 3 o las mezclas parciales que contienen el catalizador (d) deben conservarse sin luz.

5 Ejemplo 4

Endurecimiento en el molde abierto

Se mezclaron las dos mezclas parciales del ejemplo 1, sin luz, en un recipiente opaco mediante movimientos oscilantes y se cargaron en un molde metálico recubierto con una cavidad de molde cilíndrica con 40 mm de diámetro y 50 mm de altura sin luz. Tras un tiempo de reposo de aproximadamente 5 min. se consigue una libertad de burbujas en la mayor medida posible. El lado frontal abierto del cilindro se expone a la lámpara de destello UV (XA) a una separación de 40 mm durante 120 s a 25°C. A continuación se extrajo un cuerpo moldeado cilíndrico, que presentaba esencialmente las medidas de la cavidad de molde cilíndrica. La dureza del cuerpo moldeado cilíndrico se determinó tras diferentes tiempos de almacenamiento a 25°C según Shore A según la norma DIN 53505 tanto en la superficie como en el cuerpo moldeado cilíndrico dividido, cortado por la mitad.

Tiempo de almacenamiento tras la exposición a la luz	Superficie Dureza [°] Shore A	Mitad Dureza [°] Shore A
1 min.	40	40
6 h	43	42
24 h	44	43

Se muestra que pueden producirse cuerpos moldeados de pared gruesa que se endurecen esencialmente de manera uniforme por todas partes.

35 Ejemplo 5

Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados por medio de moldes transparentes

Se llena un tubo de vidrio de cuarzo (vidrio de cuarzo HSQ 300 de Heraeus, grosor de pared 3 mm), con 52 mm de diámetro interno, longitud de 104 mm con en cada caso un disco metálico embridado en los lados frontales, con una mezcla de las mezclas parciales 1 y 2 del ejemplo 2, en una razón 1:1, así como mezcla parcial 3, en una cantidad tal como se indica en el ejemplo 2. Se obtuvo la mezcla mediante una dosificadora 2 K 900 Silko Mix de la empresa 2KM Marienheide, equipada con un dispositivo de mezclado de tres componentes (línea de aditivos) y una mezcladora estática de 30 cm de longitud (empresa Kennix). Se llenó libre de burbujas el tubo de vidrio de cuarzo, sin luz, mediante conductos metálicos con una velocidad de llenado de 100 cm³/min. a una presión interna del molde de hasta 10 bar en aproximadamente 120 segundos. Tras el proceso de llenado se irradia con una lámpara del tipo (XA) a una separación de 40 mm durante 240 s. La temperatura del molde se elevó durante la irradiación hasta aproximadamente 40°C. El cilindro extraído tras 3 minutos del tubo de cuarzo presenta en la superficie una dureza de 62° Shore A y en el punto medio una dureza de 61° Shore, que tras 24 h aumentaron hasta 65° Shore A. La transmisión calculada en un espesor de 10 mm se encuentra para una medición a 400 nm por debajo del 10%. La diferencia de la longitud del cuerpo moldeado con respecto a la longitud del tubo se encuentra a 25°C por debajo del 0,1%.

Este ejemplo muestra que también pueden obtenerse cuerpos moldeados de pared gruesa que contienen cargas con reticulación uniforme y alta dureza.

Ejemplo 6

Procedimiento con activación por luz y molde calentado

Se repite el ensayo del ejemplo 4 con la condición de que se llevara el tubo de vidrio de cuarzo con superficies frontales metálicas embridadas hasta una temperatura de 70°C. Se mezcló la mezcla de las mezclas parciales del ejemplo 2 mediante la mezcladora estática mencionada en las razones mencionadas anteriormente y se llenó libre de burbujas con una velocidad de llenado de 100 cm³/min. a una presión interna del molde de hasta 10 bar. Tras el proceso de llenado se expone a una lámpara del tipo (XA) a una separación de 80 mm durante 120 s a 60-70°C de temperatura del molde. El cilindro extraído del tubo de cuarzo tras un minuto presenta en la superficie una dureza de 63° Shore A y en el punto medio una dureza de 62° Shore, que tras 24 h aumentaron hasta 65° Shore A. La diferencia de la longitud

ES 2 333 138 T3

de cuerpo moldeado con respecto al molde de tubo se encuentra a 25°C por debajo del 0,2%. Este ejemplo muestra que con la irradiación de artículos moldeados de pared gruesa, que están reticulados de manera uniforme, éstos se obtienen tras un tiempo más corto cuando se endurecen en un molde calentado.

5

Ejemplo 7

Producción de un artículo moldeado de pared gruesa con ayuda de una estación de exposición a la luz

10 Se mezcla la mezcla de las mezclas parciales 1 y 2 del ejemplo 2 en una razón 1:1 entre sí así como con la razón mencionada para la mezcla parcial 3 mediante el dispositivo del ejemplo 5 y se conduce con una velocidad de llenado de 100 cm³/min. por un tubo de vidrio de cuarzo con un diámetro interno de 12 mm y 110 mm de longitud así como un espesor de pared de 3 mm. El tubo de cuarzo está rodeado en un alojamiento de manera simétrica por 3 lámparas del tipo (XB1) a una separación de 40 mm, que exponen a la luz de manera continua el tubo transparente de la estación
15 de exposición a la luz y se accionaron con una potencia de 3 x 400 W.

La mezcla que fluye de los componentes parciales se irradia de manera calculada durante 8 s a 30°C

20 La composición de caucho de silicona activada que fluye se lleva a un molde cilíndrico de 52 mm de diámetro interno, 104 mm de longitud, de vidrio con en cada caso superficies frontales metálicas en los extremos circulares, que se mantiene a una temperatura de 80°C. El molde se llena en el plazo de 132 segundos. El cilindro extraído tras 4 minutos presenta en la superficie una dureza de 21° Shore A y en la mitad una dureza de 20° Shore. La diferencia de la longitud del cuerpo moldeado con respecto al molde de tubo se encuentra por debajo del 0,2%.

25 Cuando se añade esta mezcla al vulcámetro UV descrito anteriormente de la empresa Haake, para un tiempo de exposición a la luz de 8 s resulta un tiempo de gelificación para el punto de gelificación $G' = G''$ (norma ASTM D 4473) de 295 s a 25°C.

El elastómero endurecido mostraba tras el paso a placas de ensayo normalizadas las siguientes propiedades:

30

Resistencia a la tracción, norma DIN 53504	N/mm ² ,	4,8
Alargamiento de rotura	%,	670
Resistencia al desgarre progresivo, norma ASTM 624, cuerpo de muestra B	N/mm	38,7
Dureza, DIN 53505	°Shore A,	21
Densidad	g/ml	1,097
Resistencia a la corriente de fuga de alta tensión según la norma IEC 587	kV	4,5
Resistencia al arco voltaico	s	360
Pérdida de masa	% en peso	1,12

55

Este ejemplo muestra que según el procedimiento según la invención es posible irradiar la composición de siloxano y a continuación hay suficiente tiempo para llenar un molde con la composición activada y opcionalmente mezclar
60 previamente con carga. También, con este método se obtienen cuerpos moldeados de pared gruesa, reticulados de manera uniforme, que presentan una alta resistencia mecánica así como una resistencia a la corriente de fuga de alta tensión y resistencia al arco voltaico especialmente buena.

65

ES 2 333 138 T3

Ejemplo 8

Producción de un artículo moldeado de pared gruesa con ayuda de una estación de exposición a la luz

5 Se mezcla la mezcla de las mezclas parciales 1 y 2 del ejemplo 2 en una razón 1:1 entre sí así como con la razón mencionada para la mezcla parcial 3 mediante el dispositivo del ejemplo 5, que en este caso puede dosificar 4 componentes, en la primera cabeza mezcladora y mezcladora estática y se conduce con una velocidad de llenado de 100 cm³/min. por un tubo de vidrio de cuarzo con un diámetro interno de 12 mm y 110 mm de longitud así como un espesor de pared de 3 mm. El tubo de cuarzo está rodeado en un alojamiento de manera simétrica por 3 lámparas del tipo (XB1) a una separación de 40 mm, que exponen a la luz el tubo transparente de la estación de exposición a la luz y se accionaron con una potencia de 3 x 400 W. La mezcla que fluye de los componentes parciales se irradia de manera calculada durante 8 s a 30°C. Entre el tubo de irradiación y el molde se instaló una segunda cabeza mezcladora y una mezcladora estática de 30 cm de longitud (empresa Kennix). En éstas se introdujo además una cuarta mezcla, que se componía de un polidimetilsiloxano (a1) acabado en los extremos con dimetilvinilsiloxilo con una viscosidad de 20 Pa.s a 25°C, que además contenía el 17% en peso de pigmentos (negro de carbón + TiO₂) (Silopren® pasta colorante gris), en una cantidad de 3 cm³/min. mediante la dosificadora 2K 900 Silko Mix mencionada anteriormente como cuarto componente.

20 La composición de caucho de silicona activada que fluye se lleva a un molde cilíndrico de 52 mm de diámetro interno, 104 mm de longitud de vidrio con en cada caso superficies frontales metálicas en los extremos circulares, que se mantiene a una temperatura de 80°C. El molde se llena en el plazo de 133 segundos y contiene un cuerpo moldeado en su mayor parte opaco coloreado de gris oscuro con una transmisión muy inferior al 5% por 10 mm. El cilindro extraído tras 4 minutos presenta en la superficie una dureza de 62° Shore A y en la mitad una dureza de 61° Shore, que tras 24 h aumentaron hasta 65° Shore A. La diferencia de la longitud del cuerpo moldeado con respecto al molde de tubo se encuentra por debajo del 0,2%. Cuando se añade esta mezcla al vulcámetro UV descrito anteriormente de la empresa Haake, para un tiempo de exposición a la luz de 8 s resulta un tiempo de gelificación para el punto de gelificación $G' = G''$ (norma ASTM D 4473) de 300 s a 25°C.

30 Este ejemplo muestra que según el procedimiento según la invención es posible producir un cuerpo moldeado pigmentado, ya no transparente por encima de 60° Shore A mediante activación por luz, obteniéndose con este método cuerpos moldeados de pared gruesa, reticulados de manera uniforme.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de siloxano endurecible, activable por luz, que contiene:

- a) del 3 al 99% en peso de al menos un poliorganosiloxano con en promedio al menos dos grupos orgánicos insaturados por molécula, siendo el poliorganosiloxano un polisiloxano que contiene grupos alquenoilo,
- b) del 0,2 al 60% en peso de al menos un polihidrogenoorganosiloxano con en promedio al menos dos grupos SiH por molécula,
- c) del 0,1 al 60% en peso de al menos una carga oxidica con una superficie BET de desde 50 hasta 400 m²/g,
- d) al menos un catalizador fotoactivable, que contiene un metal seleccionado del grupo que consiste en Pt, Ru, Rh, Pd, Ir o Ni o un compuesto del metal mencionado, que corresponde a un contenido en metal de desde 1 hasta 500 ppm,
- e) del 0 al 30% en peso de uno o varios adyuvantes,

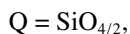
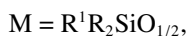
con respecto en cada caso a la cantidad total de los componentes a) a c),

para la producción de artículos moldeados de pared gruesa, cuyo volumen puede alojar una esfera con un diámetro de al menos 3 mm.

2. Uso según la reivindicación 1, siendo el componente a) un poliorganosiloxano que contiene grupos alquenoilo de fórmula (I)



en la que



en la que

R = n-, iso-, terc- o alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂-alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₃₀ o arilo C₆-C₃₀, alquil C₁-C₁₂-arilo C₆-C₁₀, pudiendo estos restos R opcionalmente en cada caso estar sustituidos con uno o varios átomos de F y/o pudiendo contener uno o varios grupos -O-, R¹ = R o un resto alquenoilo C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, R² = un resto alquenoilo C₁-C₁₄ divalente alifático n-, iso-, terc- o cíclico, o es un resto alquilenarilo o arileno C₆-C₁₄, que en cada caso forma un puente entre dos unidades siloxilo M, D o T,

con

$$m1 = 1-1000$$

$$a1 = 1-10$$

$$b1 = 0-3000$$

$$c1 = 0-50$$

$$d1 = 0-1$$

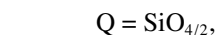
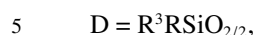
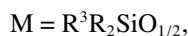
$$e1 = 0-300.$$

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, siendo el componente b) un poliorganosiloxano lineal, cíclico o ramificado que contiene SiH de fórmula general (II):



ES 2 333 138 T3

en la que



en la que

15 $R = n-, iso-, terc-$ o alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} -alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{30} o arilo C_6-C_{30} , alquil C_1-C_{12} -arilo C_6-C_{10} , pudiendo estos restos R opcionalmente en cada caso estar sustituidos con uno o varios átomos de F y/o pudiendo contener uno o varios grupos $-O-$, $R^3 = R$ o hidrógeno,

$R_2 =$ un resto alquilenilo C_1-C_{14} divalente alifático $n-, iso-, terc-$ o cíclico, o es un resto alquilenarilo o arileno C_6-C_{14} , que en cada caso forma un puente entre dos unidades siloxilo M, D o T ,

20 $m_3 =$ de 1 a 1000

$a_4 =$ de 1 a 10

25 $b_4 =$ de 0 a 1000

$c_4 =$ de 0 a 50

$d_4 =$ de 0 a 1

30 $e_2 =$ de 0 a 300.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el componente d) un compuesto metálico con al menos un resto arilo o alquilo unido en sigma.

35 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo el componente d) un compuesto de platino.

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el componente d) (η^5 -metilciclopentadienil)trimetil-platino.

40 7. Uso según la reivindicación 6, **caracterizado** porque las cargas oxídicas mencionadas están tratadas en superficie con al menos un silano reactivo.

8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque las cargas oxídicas mencionadas pueden obtenerse mediante un procedimiento, que comprende las etapas:

45 a. mezclar al menos un silano reactivo i) con al menos una carga oxídica opcionalmente en presencia de agua,

b. separar los constituyentes de bajo punto de ebullición contenidos en la mezcla,

50 c. añadir al menos un silano reactivo ii), sin añadir agua y opcionalmente calentar la mezcla.

9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la composición endurecible, activable por luz se irradia con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm.

55 10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la composición endurecible, activable por luz se carga en un molde, cuya superficie presenta al menos una zona de un material permeable a UV, que se compone de cuarzo o plásticos permeables a UV.

60 11. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la duración de la irradiación es menor que el tiempo de gelificación de la composición de siloxano endurecible y la composición obtenida, aún fluida, se transfiere a un molde o se aplica sobre un sustrato y después se endurece sin irradiación adicional opcionalmente a temperatura elevada.

65 12. Uso según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque la composición endurecible por luz sometida a irradiación antes de la transferencia al molde o antes de la aplicación sobre un sustrato se mezcla con al menos un pigmento y/o una carga.

ES 2 333 138 T3

13. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de aisladores de alta tensión, juntas conformadas *in situ*, artículos moldeados protésicos o piezas moldeadas o un recubrimiento de tipo revestimiento conformado.

5 14. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque los recubrimientos o artículos moldeados de pared gruesa presentan una permeabilidad a la luz, medida en un grosor de 10 mm, inferior al 10%.

10 15. Procedimiento para la producción de artículos moldeados de pared gruesa, cuyo volumen puede alojar una esfera con un diámetro de al menos 3 mm, **caracterizado** porque la composición endurecible, activable por luz, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, se irradia con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm, siendo la duración de la irradiación menor que el tiempo de gelificación, la composición obtenida se transfiere a continuación a un molde y después se endurece sin irradiación adicional opcionalmente a temperatura elevada.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la composición endurecible activable por luz sometida a irradiación, antes de la transferencia al molde se mezcla con al menos un pigmento y/o una carga.

20 17. Procedimiento para la producción de artículos moldeados de pared gruesa, cuyo volumen puede alojar una esfera con un diámetro de al menos 3 mm, **caracterizado** porque la composición endurecible, activable por luz, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, se carga en un molde, cuya superficie presenta al menos una zona de un material permeable a UV, que se compone de cuarzo o plásticos permeables a UV, y se irradia con luz de una longitud de onda en la región de desde 200 hasta 500 nm.

25 18. Procedimiento o uso según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque la activación por luz de la composición endurecible, activable por luz tiene lugar con irradiación de UV.

19. Procedimiento o uso según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque la activación por luz se realiza con una fuente de radiación UV seleccionada de lámparas de xenón, de mercurio, de Wood y de excímero.

30 20. Artículos moldeados de pared gruesa, que pueden obtenerse según el procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 19.

21. Artículo moldeado de pared gruesa según la reivindicación 20, que es un aislador de alta tensión o una junta conformada *in situ*.

35 22. Artículos moldeados de pared gruesa según la reivindicación 20, que presentan una permeabilidad a la luz, medida en un grosor de 10 mm, inferior al 10%.

40

45

50

55

60

65