

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 205**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2017** **PCT/GB2017/052086**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018** **WO18109425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2017** **E 17740467 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3555211**

54 Título: **Composición de elastómero de silicona**

30 Prioridad:

16.12.2016 EP 16386022

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

15.10.2024

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Str. 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**DOWDEN, TOM;
PULLEN, JUDE;
BUCKINGHAM, MARK;
ARISCRISNA, PRITI;
JERLHAGEN, ÅSA;
SHAMSAH, REYA;
CHRISTOGIANNI, PARASKEVI;
WESTALL, STEVE;
GAUTROT, JULIEN y
NGUYEN, KHAI DUONG QUANG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 982 205 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

Composición de elastómero de silicona

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño. La composición no curada similar a la plastilina puede moldearse en formas complejas y mantiene su forma durante el curado. La composición de elastómero de silicona de la presente invención resulta útil para una diversidad de propósitos, desde formar nuevos objetos a personalizar, reparar o de otro modo modificar objetos existentes.

Antecedentes:

Las composiciones de elastómero similares a masilla en su estado no curado y que presentan propiedades adhesivas son conocidas de la técnica, por ejemplo a partir del documento n.º WO 2008/065406. Las características similares a la masilla de las composiciones no curadas permite moldearlas en cualquier forma deseada, particularmente a mano, y conservar esa forma deseada a medida que se curan a temperatura ambiente mediante simple exposición a la humedad en el aire. Dicha combinación de propiedades proporciona un material extremadamente versátil que ha resultado útil en un amplio abanico de aplicaciones.

Las composiciones de elastómero de silicona del tipo de curado por condensación generalmente se basan en un catalizador de curado a base de estaño, particularmente en el caso de las composiciones curables a temperatura ambiente. Las composiciones conocidas del documento n.º WO 2008/065406 se basan en dicho catalizador de curado a base de estaño.

Aunque los catalizadores de curado a base de estaño resultan muy eficaces y proporcionan composiciones adecuadas para la utilización en muchas aplicaciones, la utilización de los compuestos de organoestaño está restringido en determinadas aplicaciones. Por ejemplo, la Directiva 2009/48/CE de la Unión Europea en materia de seguridad de los juguetes, y el estándar europeo asociado, EN 71-3:2013+A1:2014, incluye dichas restricciones. Los compuestos de organoestaño también se han asociado a problemas medioambientales, particularmente en relación al medio marino. De esta manera, resultaría deseable proporcionar una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño que sea una masilla en su estado no curado.

Una consideración adicional en el caso de las composiciones de elastómeros de silicona que son similares a una masilla en su estado no curado son sus características de almacenamiento. Resulta deseable para dichas composiciones mantener sus características similares a la masilla durante el máximo tiempo posible durante el almacenamiento (sin humedad), proporcionando de esta manera un tiempo de almacenamiento prolongado. Aunque las composiciones conocidas presentan buenas propiedades a este respecto, se ha encontrado que pueden mostrar un incremento no deseable de la plasticidad tras periodos de almacenamiento prolongados. De esta manera, resultaría deseable proporcionar una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente que sea una masilla en su estado no curado y presente características de almacenamiento mejoradas, particularmente en términos de plasticidad.

En vista de lo anteriormente expuesto, existe una necesidad de una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente que presente propiedades adhesivas, sea similar a una masilla en su estado no curado, esté libre de estaño y mejorada con respecto a sus propiedades de almacenamiento.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño, en la que la composición no curada es una masilla y comprende los componentes siguientes:

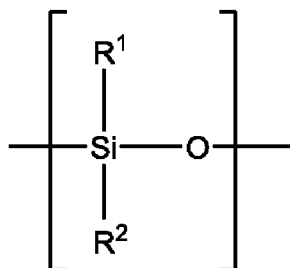
- a) un polímero base con extremos protegidos, en el que el polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, y en el que el polímero base con extremos protegidos comprende grupos di-alcoxi(C_{2,4})sililo terminales,
- b) 2 a 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base,
- c) $(85 \times (\rho F / 2,8))$ a $(135 \times (\rho F / 2,8))$ partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, en donde ρF es la densidad real media (g/cm³) de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado, y
- d) un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos.

La plasticidad de Williams de la composición no curada puede ser de entre 100 y 350 a 25 °C, por ejemplo de entre

100 y 300 a 25 °C, por ejemplo de entre 100 y 250 a 25 °C, por ejemplo de entre 120 y 200 a 25 °C o de entre 120 y 170 a 25 °C.

La composición es ventajosamente una composición de elastómero de silicona de un componente.

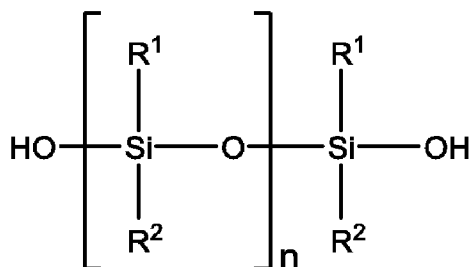
El polímero base puede comprender un tipo o más de un tipo de monómero de la fórmula general siguiente:



en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados, grupos alqueno C₂₋₆ lineales o ramificados, grupos haloalquilo C₂₋₄ lineales o ramificados, y grupos fenilo. Por ejemplo, R¹ y R² pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo (C₁₋₆) lineales o ramificados y grupos de alquilén (C₂₋₃)-trihalometilo; por ejemplo, seleccionados independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₂ lineales o ramificados, grupos de alquilen (C₂₋₃)-trifluorometilo y grupos de alquilén (C₂₋₃)-triclorometilo; por ejemplo, seleccionados independientemente del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo y un grupo 4,4,4-trifluorobutilo.

Tanto R¹ como R² pueden ser grupos metilo. En particular, por lo menos 75 % de los grupos R¹ y R² del polímero base pueden ser grupos metilo; por lo menos 90 % de los grupos R¹ y R² del polímero base pueden ser grupos metilo, o la totalidad de los grupos R¹ y R² del polímero base pueden ser grupos metilo.

El polímero base puede comprender un polisiloxano con terminación hidroxil o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxil. El polisiloxano con terminación hidroxil, o cada polisiloxano con terminación hidroxil en la mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxil, puede presentar la fórmula general siguiente:



en la que n se selecciona de manera que el polisiloxano con terminación hidroxil o la mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxil presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C.

El polímero base puede comprender un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil (PDMS) o una mezcla de polidimetilsiloxanos con terminación hidroxil.

La viscosidad del polímero base puede ser de entre 150.000 y 1.000.000 mPa·s a 25 °C, por ejemplo de entre 150.000 y 700.000 mPa·s a 25 °C, de entre 250.000 y 600.000 mPa·s a 25 °C, de entre 300.000 y 550.000 mPa·s a 25 °C, de entre 320.000 y 500.000 mPa·s a 25 °C o de entre 350.000 y 500.000 mPa·s a 25 °C.

Los grupos di-alcoxi (C₂₋₄)-alcoxi terminales pueden presentar la fórmula general:

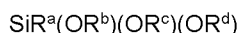


en la que R^a se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo (C₁₋₁₀) lineal o ramificado, un grupo alqueno (C₂₋₆) lineal o ramificado y un grupo arilo (C₆₋₁₀), cada uno de los cuales puede estar sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógenos, un grupo ciano, un grupo aminilo, un grupo -NHR^e, un grupo -NR^eR^f, un grupo -OR^e, un grupo -C(=O)R^e, un grupo -C(=O)OR^e, un grupo carboxilo, un grupo glicidilo y un grupo sulfanilo, en donde cada grupo R^e y R^f se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo (C₁₋₆) lineales o ramificados, y R^b y R^c se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo (C₂₋₄).

R^a puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado y un grupo alqueno C₂₋₆ lineal o ramificado, por ejemplo del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₂ o un grupo alqueno C₂₋₃, por ejemplo del grupo que consiste en un grupo metilo y un grupo vinilo.

R^b y R^c pueden, por ejemplo, seleccionarse independientemente del grupo que consiste en los grupos etilo, n-propilo e isopropilo. Por ejemplo, R^b y R^c pueden ser grupos etilo.

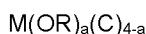
El polímero base con extremos protegidos puede ser el producto de reacción de un polisiloxano con terminación hidroxilo o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxilo y un reactivo de protección de extremos que comprende un trialcoxi(C₂₋₄)silano. El trialcoxi(C₂₋₄)silano puede presentar la fórmula general:



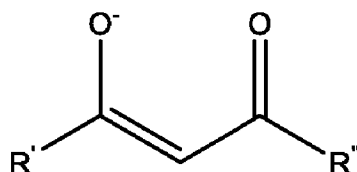
en la que R^a, R^b y R^c son tal como se ha definido anteriormente y R^d es un grupo alquilo C₂₋₄. Por ejemplo, R^d puede seleccionarse del grupo que consiste en los grupos etilo, n-propilo e isopropilo. Por ejemplo, R^d puede ser un grupo etilo.

El trialcoxi(C₂₋₄)silano puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en trietoxivinilsilano, trietoximetilsilano y mezclas de los mismos.

Los titanatos orgánicos y los zirconatos orgánicos pueden representarse mediante la fórmula general siguiente:



en la que M es Ti o Zr; cada R puede ser igual o diferente y representa un grupo alquilo C₁₋₁₂ lineal o ramificado; cada C puede ser igual o diferente y representa un ligando que presenta la fórmula general siguiente:



en la que R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo (C₁₋₆) lineales o ramificados y un grupo alcoxi C₁₋₆ lineal o ramificado, y a es un número entero entre 0 y 4.

M puede ser, por ejemplo, Ti. Cada R puede ser, por ejemplo, igual o diferente y representar un grupo alquilo C₃₋₁₀ lineal o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo C₃₋₈ lineal o ramificado, por ejemplo un grupo isobutilo, isopropilo o 2-etilhexilo. R' y R'' pueden, por ejemplo, seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₃ lineal o ramificado y un grupo alcoxi C₁₋₃ lineal o ramificado, por ejemplo del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi y un grupo etoxi, por ejemplo del grupo que consiste en un grupo metilo y un grupo etoxi. Por ejemplo, R' puede ser un grupo alquilo C₁₋₃ lineal o ramificado y R'' puede ser un grupo alcoxi C₁₋₃ lineal o ramificado. Por ejemplo, R' puede ser un grupo metilo o etilo y R'' puede ser un grupo metoxi o etoxi. a puede ser 0, 2 o 4. Por ejemplo, a puede ser 2.

El catalizador de curado puede consistir en uno o más seleccionados del grupo que consiste en diisobutoxi-bis(etilacetoacetato)titanato, titanio-bis(acetilacetato) diisobutóxido, titanio-bis(acetilacetato) diisopropóxido, titanio-bis(etilacetoacetato) diisopropóxido y zirconio-bis(acetilacetato) dibutóxido.

El relleno o rellenos de refuerzo particulados pueden presentar una superficie B.E.T. de por lo menos 60 m²/g, por ejemplo de entre 60 m²/g y 450 m²/g, por ejemplo de entre 80 m²/g y 150 m²/g.

El relleno o rellenos de refuerzo particulados pueden seleccionarse del grupo que consiste en sílice ahumada, alúmina ahumada, negro de carbono, sílice precipitada, carbonato cálcico precipitado, dióxido de cobalto, dióxido de titanio y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el relleno o rellenos de refuerzo particulados pueden ser sílice ahumada, por ejemplo, sílice ahumada hidrofóbica.

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden presentar un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 µm, por ejemplo de entre 5 y 35 µm. La superficie B.E.T del relleno o rellenos no de refuerzo particulados puede ser inferior a 40 m²/g.

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden seleccionarse del grupo que consiste en talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, mica, sulfato de bario, sílice precipitado y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulado puede comprender uno o más grados de talco, por ejemplo uno o más grados de

talco seleccionados del grupo que consiste en grados de talco que presentan un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm .

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden comprender por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular. El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden presentar una longitud media de partícula (L50) de por lo menos 5 μm , por ejemplo de entre 5 y 90 μm , o de entre 10 y 30 μm .

El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden presentar una relación de aspecto de por lo menos 3, por ejemplo de entre 3 y 30 o de entre 3 y 20.

El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden presentar un relleno mineral inorgánico y pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre wollastonita, borato de aluminio y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden comprender wollastonita.

El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden estar presentes en una cantidad de entre 25 % y 75 % en peso respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados, por ejemplo entre 30 % y 70 % en peso respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de por lo menos un relleno no de refuerzo granular que presenta un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 μm y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado seleccionado del grupo que consiste en talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, mica, sulfato de bario, sílice precipitada y mezclas de los mismos, y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de uno o más grados de talco y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular. En cada caso, el relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular pueden ser de wollastonita.

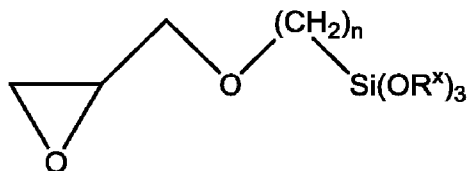
La composición puede comprender adicionalmente por lo menos un aditivo reductor de la pegajosidad seleccionado del grupo que consiste en materiales particulados microcelulares. El aditivo o aditivos reductores de la pegajosidad pueden incluirse en la composición en una cantidad de entre 5 y 15 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base. El material particulado microcelular puede comprender partículas huecas, microesferas y/o microglobos de un vidrio; puede presentar un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 30 y 50 μm , y/o puede presentar una densidad real media comprendida en el intervalo de entre 0,15 y 0,35 g/cm^3 .

La composición puede comprender entre 10 y 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo entre 12 y 18 partes en peso del relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base.

La densidad real media del relleno o rellenos no de refuerzo particulados puede ser de entre 1,5 y 5 g/cm^3 .

La composición puede comprender entre 85 y 135 partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo entre 100 y 125 partes en peso del relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición puede comprender adicionalmente un promotor de adhesión, por ejemplo hasta 2 partes en peso de promotor de adhesión por cada 100 partes en peso de polímero base. El promotor de adhesión puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo de compuestos que presentan la fórmula general siguiente:



en la que n es un número entero entre 2 y 10, y R^x es un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado. Por ejemplo, n puede ser 3 u 8 y R^x puede ser un grupo etilo.

La composición puede comprender, además, por lo menos un estabilizante. El estabilizante o estabilizantes pueden ser un trialkoxi(C_{2-4})silano tal como se ha definido anteriormente en referencia al reactivo de protección de extremos. La composición puede comprender entre 1,5 y 3,5 partes en peso del estabilizante o estabilizantes por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición puede comprender, además, por lo menos un relleno fibroso. El relleno o rellenos fibrosos pueden estar compuestos de hebras o filamentos con una relación de aspecto media superior a 10 y una longitud media inferior a 1 mm. Por ejemplo, la longitud media de las hebras o filamentos puede ser de entre 75 μm y 500 μm .

El relleno o rellenos fibrosos pueden seleccionarse del grupo que consiste en polímeros orgánicos naturales y sintéticos. Por ejemplo, el relleno o rellenos fibrosos pueden comprender fibras troceadas de uno o más seleccionados del grupo que consiste en polímeros orgánicos naturales y sintéticos.

La composición puede comprender hasta 15 partes, por ejemplo hasta 13 partes o hasta 11 partes, en peso de por lo menos un relleno fibroso por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición puede comprender, además, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en colorantes, fragancias, agentes antimicrobianos, agentes antibacterianos y agentes antifúngicos.

La composición preferentemente comprende menos de 10 partes en peso de polvos de elastómero de silicona por cada 100 partes en peso de polímero base y más preferentemente no contiene ningunos polvos de elastómero de silicona.

Preferentemente, no se añade nada de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico a la composición.

Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de elastómero de silicona que comprende la composición descrita anteriormente en su estado curado.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los resultados de un ensayo de envejecimiento acelerado a 70 °C para la muestra 1 (del Ejemplo 1) y de la muestra 12 (comparativa) y

la figura 2 muestra los resultados de los ensayos de resistencia a la tracción realizados para muestras frescas y envejecidas muestra 1 (del Ejemplo 1) y muestra 12 (comparativa).

Descripción detallada

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño, en la que la composición no curada es una masilla y comprende los componentes siguientes:

- a) un polímero base con extremos protegidos, en el que el polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, y en el que el polímero base con extremos protegidos comprende grupos di-alcoxi(C₂₋₄)sililo terminales,
- b) 2 a 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base,
- c) $(85 \times (\rho F/2,8))$ a $(135 \times (\rho F/2,8))$ partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, en donde ρF es la densidad real media (g/cm^3) de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado, y
- d) un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos.

La composición de la presente invención ofrece varias ventajas en comparación con las composiciones de elastómero de silicona curables a temperatura ambiente conocidas que son de tipo masilla en su estado no curado. En particular, la composición de la presente invención no contiene nada de estaño y presenta características de almacenamiento mejoradas, particularmente en términos del mantenimiento de su plasticidad en un nivel deseado durante el almacenamiento (sin humedad).

La composición de la presente invención está libre de estaño. En otras palabras, la composición no contiene nada de estaño en ninguna forma. En particular, la composición no contiene ningún catalizador basado en estaño. Más particularmente, la composición no contiene ningún compuesto de organoestaño.

La provisión de una composición libre de estaño presenta varias ventajas. Una ventaja es que las composiciones libres de estaño resultan preferentes desde una perspectiva legal, particularmente para determinadas aplicaciones (ver, por ejemplo, la Directiva 2009/48/CE de la Unión Europea y la norma europea asociada EN 71-3:2013+A1:2014). Una ventaja adicional es que la ausencia de estaño, particularmente de compuestos de organoestaño, puede proporcionar beneficios desde un punto de vista medioambiental.

La composición de la presente invención es curable a temperatura ambiente. Lo anterior significa que la composición es capaz de curarse al aire bajo condiciones ambientales, por ejemplo a una temperatura de 25 °C.

La composición de la presente invención es del tipo de curado por humedad (curado por condensación). Lo anterior significa que se requiere humedad para que la composición se cure. La humedad requerida para el curso normalmente es proporcionada por la humedad naturalmente presente en el aire.

La composición de la presente invención es una masilla en su estado no curado, es decir, presenta características físicas similares a la masilla. Las características similares a la masilla de la composición no curada pueden caracterizarse mediante su plasticidad de Williams.

La plasticidad de Williams es una metodología bien conocida para caracterizar la plasticidad de los materiales similares a la masilla. Se proporciona un método para determinar la plasticidad de Williams en los Ejemplos.

La plasticidad de Williams de la composición no curada ventajosamente puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 100 y 350 a 25 °C. Por ejemplo, la plasticidad de Williams de la composición no curada puede ser de 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345 o 350 a 25 °C, así como todos los valores intermedios. Entre los intervalos de plasticidad de Williams preferentes para la composición no curada se incluyen 100 a 300 a 25 °C, 100 a 250 a 25 °C, 120 a 215 a 25 °C, 120 a 200 a 25 °C, 120 a 170 a 25 °C y 130 a 160 a 25 °C. Entre otros intervalos preferentes de plasticidad de Williams para la composición no curada se incluyen 160 a 350 a 25 °C, 190 a 310 a 25 °C y 220 a 280 a 25 °C.

Las características similares a la masilla de la composición no curada de la presente invención permiten que la composición no curada se moldee en cualquier forma deseada, por ejemplo a mano (es decir, la composición no curada de la presente invención es preferentemente moldeable manualmente).

La composición no curada de la presente invención es ventajosamente «de baja pegajosidad», particularmente con respecto a la piel humana. De esta manera, en el caso de que la composición no curada de la presente invención se moldee manualmente, la composición no se adhiere a la piel en ningún grado significativo y no deja ningún residuo significativo. Lo anterior proporciona una experiencia de usuario agradable y cómoda. En particular, las características de baja pegajosidad de la composición permiten que se conforme fácilmente en formas precisas con superficies lisas, por ejemplo manualmente.

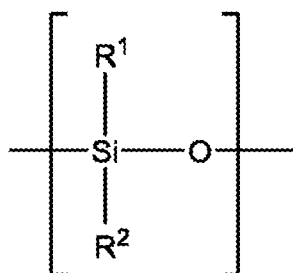
Además de ser fácilmente moldeable, particularmente moldeable manualmente, una ventaja de la composición no curada de la presente invención es que conserva su forma una vez moldeada y durante el curado posterior, es decir, la composición no curada presenta una excelente resistencia en verde (es decir, es autosoportante).

Las composiciones de elastómero de silicona curables son muy habituales en las industrias de los sellantes y rellenos. A este respecto, debe señalarse que las características físicas y requisitos de los sellantes y rellenos de silicona son muy diferentes de las características físicas y requisitos de las composiciones de la presente invención. En particular, los sellantes y rellenos de silicona están diseñados para fluir y rellenar huecos, mientras que una composición de tipo masilla está diseñada para mantener la forma en la que ha sido moldeada. De esta manera, normalmente se requiere que las composiciones de sellante y relleno de silicona sean fácilmente extruibles en su estado no curado (por ejemplo, desde una pistola de sellante), es decir, no son similares a la masilla y, en la medida en que ni siquiera pueda medirse, presentan una plasticidad muy reducida; son de baja pegajosidad, no están destinados a entrar en contacto con la mano y dejan una cantidad significativa de residuos sobre la piel si se tocan con la mano; no pueden moldearse en formas complejas y presentan una resistencia en verde comparativamente baja (es decir, no son autosoportantes, particularmente en el caso de formas complejas y superficies de sobresaliente).

La composición de la presente invención es preferentemente una composición de un solo componente. Lo anterior significa que todos los componentes de la composición se premezclan durante la producción, de manera que la composición está lista para el uso por un usuario final. Sin embargo, es concebible que la composición de la presente invención también pueda suministrarse en dos componentes, en caso necesario.

La composición según la presente invención comprende un polímero base con extremos protegidos. El polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C. El polímero base con extremos protegidos comprende grupos dialcoxi(C₂₋₄)sililo terminales,

El polímero base preferentemente comprende un poliorganosiloxano o mezcla de poliorganosiloxanos. Preferentemente, el polímero base comprende un tipo o más de un tipo de monómero de la fórmula general siguiente:



en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C_{1-6} lineales o ramificados, grupos alqueno C_{2-6} lineales o ramificados, grupos haloalquilo C_{2-4} lineales o ramificados, y grupos fenilo.

En el caso de una mezcla de polisiloxanos, resulta preferente que cada polisiloxano en la mezcla comprenda un tipo o más de un tipo de monómero tal como se ha definido anteriormente y tal como se define adicionalmente después.

Resulta preferente que por lo menos 75 % de los monómeros presentes en el polímero base sean monómeros tal como se ha definido anteriormente y tal como se define adicionalmente después, por ejemplo por lo menos 80 %, por lo menos 85 %, por lo menos 90 % o por lo menos 95 %. Ventajosamente, sustancialmente la totalidad de los monómeros presentes en el polímero base son monómeros tal como se ha definido anteriormente y tal como se define adicionalmente después.

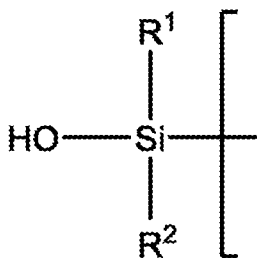
Los grupos preferentes para R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C_{1-6} lineales o ramificados y grupos alquilén (C_{2-3}) trihalometilo (es decir, grupos $(\text{CH}_2)_{2-3}\text{CX}_3$, en los que X es un halógeno; preferentemente, cada X se seleccionan independientemente del grupo que consiste en flúor y cloro). Los grupos preferentes adicionales para R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C_{1-2} lineales o ramificados, grupos alquilén (C_{2-3}) trifluorometilo y grupos alquilén (C_{2-3}) triclorometilo. En particular, R^1 y R^2 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo y un grupo 4,4,4-trifluorobutilo.

Los polímeros base particularmente preferentes de la presente invención comprenden monómeros en los que tanto R^1 como R^2 son grupos metilo. Por ejemplo, por lo menos 75 % de los monómeros presentes en el polímero base pueden ser monómeros en los que tanto R^1 como R^2 son grupos metilo, por ejemplo, por lo menos 80 %, por lo menos 85 %, por lo menos 90 % o por lo menos 95 %. Ventajosamente, sustancialmente la totalidad de los monómeros presentes en el polímero base son monómeros en los que tanto R^1 como R^2 son grupos metilo.

En el caso de que sustancialmente la totalidad de las unidades de monómero presentes en el polímero base sean monómeros en los que tanto R^1 como R^2 sean grupos metilo, el polímero base será un polidimetilsiloxano (PDMS) o una mezcla de polidimetilsiloxanos. Los polidimetilsiloxanos son una elección muy práctica para la utilización en la presente invención, debido no solo a sus propiedades ventajosas, sino también por su bajo coste y amplia disponibilidad.

Resulta preferente que el polisiloxano del polímero base o mezcla de polisiloxanos del polímero base sean sustancialmente lineales.

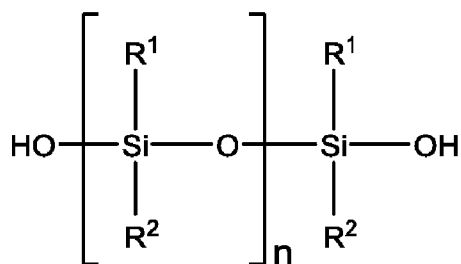
El polímero base puede comprender un polisiloxano con terminación hidroxil (es decir, un α,ω -hidroxil-polisiloxano) o mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxil. El grupo terminal de dichos polisiloxanos con terminación hidroxil puede presentar la fórmula general siguiente:



en el que R^1 y R^2 son tal como se ha definido anteriormente.

En donde el polímero base comprende un polisiloxano con terminación hidroxil o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxil en donde la totalidad de las unidades de monómero presentes en el polímero base son unidades de monómero del tipo descrito anteriormente, el polisiloxano con terminación hidroxil o cada polisiloxano con

terminación hidroxi en una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxi puede presentar la fórmula general siguiente:



en la que n se selecciona de manera que el polisiloxano con terminación hidroxi o la mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxi presente una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C. El valor medio de n puede ser, por ejemplo, de por lo menos 1550.

El valor medio de n puede ser, por ejemplo, de por lo menos 1550, de por lo menos 1580, de por lo menos 1600, de por lo menos 1615, de por lo menos 1635, de por lo menos 1650, de por lo menos 1670, de por lo menos 1685, de por lo menos 1700, de por lo menos 1715, de por lo menos 1730, de por lo menos 1740, de por lo menos 1755, de por lo menos 1765, de por lo menos 1780, de por lo menos 1790, de por lo menos 1800, de por lo menos 1815, de por lo menos 1825, de por lo menos 1835, o de por lo menos 1845.

El valor medio de n puede ser, por ejemplo, de hasta 2235, de hasta 2190, de hasta 2145, de hasta 2095, de hasta 2070, de hasta 2040, de hasta 2035, de hasta 2025, de hasta 2020, de hasta 2015, de hasta 2005, de hasta 2000, de hasta 1995, de hasta 1985, de hasta 1980, o de hasta 1970.

El valor medio de n puede ser, por ejemplo, de entre 1550 y 2235, de entre 1550 y 2095, de entre 1730 y 2040, de entre 1790 y 2005, o de entre 1845 y 1970.

Un polímero base preferente según la presente invención comprende un polidimetilsiloxano con terminación hidroxi (PDMS) o una mezcla de polidimetilsiloxanos con terminación hidroxi.

La viscosidad del polímero base es de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, por ejemplo de por lo menos 160.000, de por lo menos 170.000, de por lo menos 180.000, de por lo menos 190.000, de por lo menos 200.000, de por lo menos 210.000, de por lo menos 220.000, de por lo menos 230.000, de por lo menos 240.000, de por lo menos 250.000, de por lo menos 260.000, de por lo menos 270.000, de por lo menos 280.000, de por lo menos 290.000, de por lo menos 300.000, de por lo menos 310.000, de por lo menos 320.000, de por lo menos 330.000, de por lo menos 340.000 o de por lo menos 350.000 mPa·s a 25 °C.

La viscosidad del polímero base es preferentemente no superior a 1.000.000 mPa·s a 25 °C, por ejemplo no superior a 900.000, no superior a 800.000, no superior a 700.000, no superior a 650.000, no superior a 600.000, no superior a 590.000, no superior a 580.000, no superior a 570.000, no superior a 560.000, no superior a 550.000, no superior a 540.000, no superior a 530.000, no superior a 520.000, no superior a 510.000, o no superior a 500.000 mPa·s a 25 °C.

La viscosidad del polímero base es preferentemente de entre 150.000 y 1.000.000 mPa·s a 25 °C, por ejemplo de entre 150.000 y 700.000, de entre 250.000 y 600.000, de entre 300.000 y 550.000, de entre 320.000 y 500.000 o de entre 350.000 y 500.000 mPa·s a 25 °C, incluyendo todos los valores intermedios.

El polímero base con terminaciones protegidas de la presente invención comprende grupos dialcoxi C₂₋₄-alcoxi terminales. Los grupos dialcoxi C₂₋₄-alcoxi terminales pueden presentar la fórmula general siguiente:



en donde:

R^a se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificado, un grupo alquenilo C₂₋₈ lineal o ramificado y un grupo arilo C₆₋₁₀, cada uno de los cuales puede estar sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógenos (por ejemplo, flúor y/o cloro, particularmente flúor), un grupo ciano, un grupo aminilo, un grupo -NHR^e, un grupo -NR^eR^f, un grupo -OR^e, un grupo -C(=O)R^e, un grupo -C(=O)OR^e, un grupo carboxilo, un grupo glicidilo y un grupo sulfanilo, en donde cada grupo R^e y R^f se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados, y

R^b y R^c se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₂₋₄.

Entre los grupos preferentes para R^a se incluyen los seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado y un grupo alqueno C_{2-6} lineal o ramificado, particularmente un grupo alquilo C_{1-2} o un grupo alqueno C_{2-3} , y más particularmente un grupo metilo o un grupo vinilo. Preferentemente, R^a no se sustituye.

En el caso de que R^a sea un grupo arilo C_{6-10} , entre los grupos preferentes se incluyen grupos fenilo y naftilo.

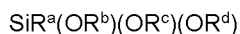
En el caso de que R^a esté sustituido, entre los grupos de ejemplo se incluyen grupos alquilo C_{1-6} lineales o ramificados sustituidos con flúor, por ejemplo grupos trifluoropropilo; grupos alquilo C_{1-6} lineales o ramificados sustituidos con ciano, por ejemplo grupos cianopropilo, y grupos alquilo C_{1-6} lineales o ramificados sustituidos con amino, por ejemplo grupos aminopropilo.

Entre los grupos preferentes para R^b y R^c se incluyen los seleccionados independientemente del grupo que consiste en los grupos etilo, n-propilo e isopropilo. Ventajosamente, tanto R^b como R^c son grupos etilo.

Resulta preferente que por lo menos 50 % de los grupos terminales presentes en el polímero base presenten los extremos protegidos con un grupo dialcoxi(C_{2-4})sililo en el polímero base con extremos protegidos, más preferentemente por lo menos 75 %, por lo menos 80 %, por lo menos 85 %, por lo menos 90 % o por lo menos 95 %. Ventajosamente, sustancialmente la totalidad de los grupos terminales presentes en el polímero base presentan los extremos protegidos con un grupo dialcoxi(C_{2-4})sililo en el polímero base con extremos protegidos.

En donde el polímero base es un polisiloxano con terminación hidroxilo o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxilo, el polímero base con extremos protegidos es ventajosamente el producto de reacción del polisiloxano con terminación hidroxilo o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxilo y un reactivo de protección de extremos que comprende un trialcoxi C_{2-4} -silano.

El trialcoxi(C_{2-4})silano para la utilización como un reactivo de protección de extremos (entrecruzante) puede presentar la fórmula general siguiente:



en donde:

R^a , R^b y R^c son tal como se ha definido anteriormente, y

R^d es un grupo alquilo C_{2-4} .

De la misma manera que para R^b y R^c , los grupos preferentes para R^d se seleccionan del grupo que consiste en los grupos etilo, n-propilo e isopropilo. Ventajosamente, la totalidad de R^b , R^c y R^d son grupos etilo.

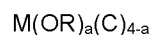
Los ejemplos preferentes del trialcoxi C_{2-4} -silano se seleccionan del grupo que consiste en trietoxivinilsilano, trietoximetilsilano y mezclas de los mismos.

El reactivo de protección de extremos (entrecruzante) preferentemente comprende por lo menos 50 % de trialcoxi C_{2-4} -silano, más preferentemente por lo menos 75 %, por lo menos 80 %, por lo menos 85 %, por lo menos 90 % o por lo menos 95 %. Alternativamente, el reactivo de protección de extremos (entrecruzante) puede consistir en trialcoxi(C_{2-4})silano.

La cantidad de reactivo de protección de extremos utilizada es preferentemente de entre 1,5 y 3,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo de 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4 o 3,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición de la presente invención comprende un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos. No se requiere ningún otro catalizador de curado en la composición.

Los titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos para la utilización como catalizador de curado en la presente invención pueden seleccionarse del grupo de titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos representados por la fórmula general siguiente:

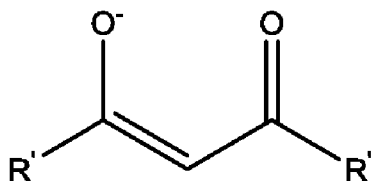


en donde:

M es Ti o Zr;

cada R puede ser igual o diferente y representa un grupo alquilo C₁₋₁₂ lineal o ramificado;

cada C puede ser igual o diferente y representa un ligando que presenta la fórmula general siguiente:



en la que R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo alquil C₁₋₆ lineal o ramificado y un grupo alcoxi C₁₋₆ lineal o ramificado, y

a es un número entero entre 0 y 4.

Los catalizadores de curado preferentes para la utilización en la presente invención son los titanatos orgánicos, tales como catalizadores de la fórmula general anteriormente indicada, en la que M es Ti.

Cada grupo R del catalizador de curado puede ser, por ejemplo, igual o diferente y seleccionarse del grupo que consiste en grupos alquilo C₃₋₁₀ lineales o ramificados, particularmente grupos alquilo C₃₋₈. Entre los ejemplos se incluyen los grupos isobutilo, isopropilo y 2-etilhexilo.

Entre los grupos preferentes para R' y R'' se incluyen los seleccionados independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₃ lineal o ramificado y un grupo alcoxi C₁₋₃ lineal o ramificado. Entre los ejemplos se incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi y un grupo etoxi, y los grupos metilo y etoxi son ejemplos de grupos preferentes.

Son ejemplos de catalizadores de curado para la utilización en la presente invención aquellos según la fórmula general anterior en la que a es 0, 2 o 4. Son ejemplos de catalizadores de curado preferentes aquellos según la fórmula general anterior en la que a es 2.

Son ejemplos de catalizadores de curado específicos que pueden contemplarse para la utilización en la presente invención aquellos seleccionados del grupo que consiste en diisobutoxibis(etilacetoacetato)titanato (CAS: 83877-91-2), titanio-bis(acetilacetato) diisobutóxido (CAS: 17927-72-9), titanio-bis(acetilacetato) diisopropóxido, titanio-bis(etilacetoacetato) diisopropóxido (CAS: 27858-32-8), zirconio-bis(acetilacetato) dibutóxido y mezclas de los mismos.

El catalizador de curado puede utilizarse en una cantidad de entre 1 y 3,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo de 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4 o 3,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición de la presente invención comprende por lo menos un relleno de refuerzo particulado.

El relleno de refuerzo particulado para la utilización en la composición de la presente invención preferentemente presenta una superficie elevada, por ejemplo una superficie B.E.T. de por lo menos 60 m²/g, por ejemplo de por lo menos 65 m²/g, por lo menos 70 m²/g, por lo menos 75 m²/g, por lo menos 80 m²/g, por lo menos 85 m²/g, por lo menos 90 m²/g, por lo menos 95 m²/g o por lo menos 100 m²/g. El relleno de refuerzo particulado puede presentar una superficie B.E.T. de hasta 450 m²/g, por ejemplo de hasta 400 m²/g, hasta 350 m²/g, hasta 300 m²/g, hasta 250 m²/g, hasta 200 m²/g, hasta 175 m²/g o hasta 150 m²/g.

Los rellenos de refuerzo particulados de ejemplo para la utilización en la presente invención pueden presentar una superficie B.E.T. de entre 60 y 450 m²/g, por ejemplo de entre 80 y 150 m²/g, incluyendo todos los valores intermedios.

Entre los rellenos de refuerzo particulados que pueden contemplarse para la utilización en la presente invención se incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en sílice ahumado, alúmina ahumado, negro de carbono, sílice precipitada, carbonato cálcico precipitado, dióxido de cobalto, dióxido de titanio y mezclas de los mismos. El sílice ahumado resulta particularmente preferente.

El relleno de refuerzo particulado para la utilización en la composición de la presente invención puede tratarse en superficie. Por ejemplo, el relleno de refuerzo particulado puede tratarse en superficie para hacerlo hidrofóbico. Dichos rellenos de refuerzo particulados tratados en superficie son bien conocidos de la técnica y se encuentran disponibles comercialmente.

La sílice ahumada hidrofóbica resulta particularmente adecuada para la utilización en la composición de la presente invención, por ejemplo sílice que ha sido tratada con, por ejemplo, un líquido de dimetilsilicona (es decir, dimetilsiloxano), diclorodimetilsilano, hexametildisilazano, octametilciclopentasiloxano (p. ej., octametilciclotetrasiloxano) o similar.

La cantidad del relleno de refuerzo particulado en la composición según la presente invención es de entre 2 y 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo, 2 partes, 3 partes, 4 partes, 5 partes, 6 partes, 7 partes, 8 partes, 9 partes, 10 partes, 11 partes, 12 partes, 13 partes, 14 partes, 15 partes, 16 partes, 17 partes, 18 partes, 19 partes, o 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, así como todos los valores intermedios. Por ejemplo, la composición puede comprender entre 10 y 20 partes en peso o entre 12 y 18 partes en peso del relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición de la presente invención incluye, además, por lo menos un relleno no de refuerzo particulado. Los rellenos no de refuerzo también se conocen como rellenos «extensores».

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados para la utilización en la composición de la presente invención preferentemente presentan un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 μm , por ejemplo de entre 5 μm y 35 μm (en donde D50 es el tamaño de partícula al que el 50 % en volumen del volumen total de partícula presenta un tamaño de partícula menor y 50 % en volumen del volumen total de partículas presenta un tamaño de partícula mayor, medido, por ejemplo, mediante tamizado).

La superficie B.E.T. del relleno o rellenos no de refuerzo particulado es preferentemente inferior a 40 m^2/g , por ejemplo inferior a 35 m^2/g , inferior a 30 m^2/g , inferior a 25 m^2/g , inferior a 20 m^2/g o inferior a 15 m^2/g .

Entre los ejemplos de rellenos no de refuerzo particulados que pueden contemplarse para la utilización en las composiciones según la presente invención se incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en carbonato cálcico (tal como grados molidos en seco de carbonato cálcico, grados molidos en húmedo de carbonato cálcico, grados enriquecidos de carbonato cálcico, grados precipitados de carbonato cálcico, grados tratados en superficie de carbonato cálcico; caolín y otros minerales basados en arcillas (tales como arcillas fraccionadas por agua, arcillas flotadas en aire, arcillas deslaminadas, arcillas calcinadas, arcillas tratadas en superficie, bentonita, harina de pizarra, dolomita); talco (tal como talco molido seco, talco molido enriquecido, talco calcinado, talco tratado en superficie); cuarzo y sílice, incluyendo sílices naturales (tales como sílice fusionada, sílice microcristalina, novaculita microcristalina, sílice diatomácea y perlita) o sílices sintéticas (tales como sílice ahumada, sílices precipitadas); mica (incluyendo grados molidos de mica, grados blancos de mica, grados modificados en superficie de mica, grados de mica recubiertos con metal y vermiculita); piedra pómez; óxidos metálicos y otros compuestos (tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, trihidrato de aluminio, wollastonita, sulfato de bario, titanato de bario, óxido de antimonio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio, sulfato cálcico anhidro, sulfato cálcico dihidrato, feldespato, nefelina sienita y óxido de zinc); silicatos sintéticos (tales como silicato de aluminio, mulita, silimanita, cianita, andalusita, aluminosilicatos de metal alcalino sintéticos, silicato cálcico, silicato de magnesio y silicato de zirconio); pirofilita, sepiolita, zeolitas, sulfuro de zinc, nitrato de boro, borato de aluminio, filamentos de borato de aluminio, grafito; rellenos orgánicos (tales como rellenos de corcho, rellenos de mazorca de maíz, rellenos de harina de cáscara de nuez, rellenos de cáscara de arroz, rellenos de almidón, harina de trigo y harina de madera); vidrio, metales (tales como níquel y cobalto) y cualquier polímero sólido no elastomérico.

Entre los rellenos preferentes para la utilización como el relleno o rellenos no de refuerzo particulados en la composición según la presente invención se incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, mica, sulfato de bario, sílice precipitado y mezclas de los mismos.

Ventajosamente, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados para la utilización en las composiciones según la presente invención comprenden uno o más grados de talco. El grado o grados de talco pueden seleccionarse de grados de talco que presentan un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm .

El relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden comprender ventajosamente por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, es decir, que comprende partículas de tipo acicular. El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular se caracterizan preferentemente por una longitud media de partícula (L50) de por lo menos 5 μm (en donde L50 es la longitud de partícula a la que el 50 % en volumen del volumen total de partícula presenta una longitud de partícula más corta y 50 % en volumen del volumen total de partículas presenta una longitud de partícula más larga, medida mediante análisis de imágenes) y una relación de aspecto media (es decir, la relación entre longitud y diámetro) de por lo menos 3.

La longitud media de partícula (L50) del relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular es preferentemente de por lo menos 5 μm , por ejemplo de entre 5 μm y 90 μm , por ejemplo de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 o 90 μm , incluyendo todos los valores intermedios. Preferentemente, la longitud media de partícula (L50) del relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular es de entre 10 μm y 30 μm , por ejemplo de 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 μm .

La relación de aspecto media del relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular es preferentemente de por lo menos 3, por ejemplo de entre 3 y 30, por ejemplo de 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 o 30, incluyendo todos los valores intermedios. Preferentemente, la relación de aspecto media del relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular es de entre 3 y 20, por ejemplo de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20. La relación de aspecto media puede ser, por ejemplo, de entre 4 y 15.

El relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular son preferentemente un relleno mineral inorgánico. Entre los ejemplos preferentes se incluyen wollastonita, borato de aluminio y mezclas de los mismos.

En el caso de que por lo menos un relleno no de refuerzo particulado comprenda por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, resulta preferente que por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular esté presente en una cantidad de entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 75 % en peso respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados, por ejemplo 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 o 75 % en peso respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados, incluyendo todos los valores intermedios. Preferentemente, el relleno o rellenos que presentan una estructura de tipo acicular están presentes en una cantidad de entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 70 % en peso respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

Ventajosamente, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de por lo menos un relleno no de refuerzo granular que presenta un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 μm (por ejemplo, de entre 5 y 35 μm) y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, por ejemplo wollastonita. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden comprender por lo menos un relleno no de refuerzo granular que presenta un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 μm (por ejemplo, de entre 5 y 35 μm) en una cantidad de entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 75 % (por ejemplo, entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 70 %) en peso, y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular (por ejemplo, wollastonita) en una cantidad de entre aproximadamente 75 % y aproximadamente 25 % (por ejemplo, entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 30 %) en peso, respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

Ventajosamente, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado seleccionado del grupo que consiste en talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, mica, sulfato de bario, sílice precipitado y mezclas de los mismos (y que presentan, por ejemplo, un tamaño medio de partícula (D50) de por lo menos 5 μm , por ejemplo comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm) y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, por ejemplo wollastonita. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden comprender por lo menos un relleno no de refuerzo particulado seleccionado del grupo que consiste en talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, mica, sulfato de bario, sílice precipitado y mezclas de los mismos (y que presentan, por ejemplo, un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm) en una cantidad de entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 75 % (por ejemplo de entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 70 %) en peso y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular (por ejemplo, wollastonita) en una cantidad de entre aproximadamente 75 % y aproximadamente 25 % (por ejemplo, de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 30 %) en peso, respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

Ventajosamente, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden ser una combinación de uno o más grados de talco (seleccionados, por ejemplo, de grados de talco con un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm) y por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, por ejemplo wollastonita. Por ejemplo, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados pueden comprender uno o más grados de talco (seleccionados, por ejemplo, de grados de talco con un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 5 y 35 μm) en una cantidad de entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 75 % (por ejemplo, entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 70 %) en peso, y wollastonita en una cantidad de entre aproximadamente 75 % y aproximadamente 25 % (por ejemplo, entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 30 %) en peso, respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

La cantidad de relleno no de refuerzo particulado en la composición según la presente invención es de entre $(85 \times (\rho F / 2,8))$ y $(135 \times (\rho F / 2,8))$ partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, en donde ρF es la densidad real media (g/cm^3) del relleno o rellenos no de refuerzo particulados.

En el contexto de la presente invención, se ha encontrado que la cantidad de contenido de relleno o rellenos no de refuerzo particulados puede variar en cierta medida dependiendo de la densidad real media del relleno o rellenos no de refuerzo particulados utilizados. Sin respaldo teórico, se cree que lo anterior es una consecuencia del hecho de que el volumen ocupado por el relleno o rellenos no de refuerzo particulados una vez se han incorporado en la composición desempeña un papel importante en la obtención de las propiedades físicas deseadas de la composición, incluyendo las características similares a una masilla de la composición no curada. De esta manera, las cantidades de contenido más bajas en peso pueden resultar adecuadas en el caso de un relleno no de refuerzo particulado comparativamente menos denso (en donde un peso dado ocupará un volumen comparativamente más elevado en la composición), mientras que las cantidades de contenido más altas en peso pueden resultar adecuadas en el caso de

un relleno no de refuerzo particulado comparativamente denso (en donde un peso dado ocupará un volumen comparativamente menor en la composición).

La densidad real se refiere a la densidad de las partículas que constituyen una sustancia particulada, es decir, no incluye el volumen de los espacios entre las partículas.

En el caso de que la composición de la presente invención incluya más de un relleno no de refuerzo particulado como el relleno o rellenos no de refuerzo particulados, la densidad real media de los rellenos combinados se utiliza para determinar las partes en peso del relleno o rellenos no de refuerzo particulados que van a incluirse en la composición. Lo anterior puede calcularse mediante división del peso total de los rellenos combinados por el «volumen real» total, en donde el volumen real total puede calcularse tomando el peso de cada relleno y dividiéndolo por su densidad real, y después sumando el resultado para todos los rellenos. De esta manera, para una combinación de x rellenos, la densidad real media de la combinación de rellenos es:

$$\left(\sum_{i=1}^X m_i \right) / \left(\sum_{i=1}^X \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right) \right)$$

En donde, para cada relleno en la combinación de rellenos, m_i es el peso del relleno y ρ_i es su densidad real.

La densidad real media del relleno o rellenos no de refuerzo particulados es preferentemente de entre 1,5 y 5 g/cm³, por ejemplo de 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5,0 g/cm³. Por ejemplo, la densidad real media del relleno no de refuerzo particulado puede ser de entre 2 y 4,5 g/cm³, por ejemplo de entre 2 y 4 g/cm³.

Ventajosamente, el relleno o rellenos no de refuerzo particulados presenta una densidad real media de entre 2 y 4 g/cm³ y se incluyen en la composición de la presente invención en una cantidad de entre 85 y 135 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base, por ejemplo entre 100 y 125 partes o entre 90 y 130 partes, por ejemplo 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125 o 130 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base, incluyendo todos los valores intermedios.

Las composiciones preferentes según la presente invención comprenden entre 85 y 135 partes en peso del relleno o rellenos no de refuerzo particulados por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo entre 100 y 125 partes, o entre 90 y 130 partes, por ejemplo 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125 o 130 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base, incluyendo todos los valores intermedios.

La composición según la presente invención puede comprender adicionalmente por lo menos un aditivo reductor de la pegajosidad. El aditivo o aditivos reductores de pegajosidad se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en materiales particulados microcelulares. Puede incluirse en la composición de la presente invención en una cantidad de entre 5 y 15 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base, por ejemplo entre 7 y 13 partes en peso o entre 8 y 12 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero base.

El material particulado microcelular comprende partículas huecas, microesferas y/o microglobos. Ventajosamente, el material particulado microcelular está formado de un vidrio. Entre los ejemplos de vidrios adecuados se incluyen vidrios de silicato, tales como vidrios que comprenden silicato de aluminio. Los vidrios volcánicos, tales como la perlita, puede ser una base particularmente adecuada para el material particulado microcelular.

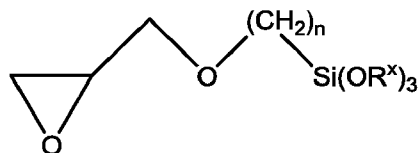
El aditivo reductor de pegajosidad, que preferentemente es un material particulado, preferentemente presenta un tamaño medio de partícula (D50) comprendido en el intervalo de entre 30 y 50 µm, por ejemplo entre 35 y 45 µm. La densidad real media del material o materiales particulados microcelulares puede estar comprendida en el intervalo de entre 0,15 y 0,35 g/cm³, por ejemplo entre 0,20 y 0,30 g/cm³.

La composición según la presente invención puede comprender adicionalmente un promotor de adhesión. La cantidad de promotor de adhesión puede ser de hasta 2 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo de entre 0,4 y 1,6 partes, por ejemplo de 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5 o 1,6 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, incluyendo todos los valores intermedios.

Las composiciones según la presente invención ventajosamente presentan propiedades adhesivas, incluso en la ausencia de un promotor de adhesión. Sin embargo, la inclusión de un promotor de adhesión promueve ventajosamente una adhesión duradera de las composiciones según la presente invención a un amplio abanico de sustratos, incluyendo cerámicas, vidrio, metal, madera, plásticos y tejidos. Es una característica ventajosa de la presente invención que dicho promotor de adhesión pueda incluirse, manteniendo simultáneamente una baja pegajosidad a la piel humana cuando la composición no curada se está moldeando manualmente.

El promotor de adhesión para la utilización en la presente invención puede seleccionarse de promotores de adhesión adecuados que sean conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, el promotor de adhesión puede ser un compuesto alcoxisililo que presenta uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos amino, un grupo epoxi, grupos arilo, un grupo ciano y un grupo acrililo. También pueden estar contempladas las mezclas de más de un promotor de adhesión.

El promotor de adhesión para la utilización en la presente invención puede ventajosamente ser uno o más seleccionados del grupo de compuestos que presentan la fórmula general siguiente:



en donde:

n es un número entero entre 2 y 10, y

R^x es un grupo alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado.

Entre los promotores de adhesión preferentes para la utilización en la composición según la presente invención se incluyen aquellos en los que n es 3 u 8 y R^x es un grupo etilo.

La composición según la presente invención puede comprender adicionalmente por lo menos un estabilizante. El estabilizante o estabilizantes ventajosamente actúan como un secuestrante de humedad y mejoran de esta manera la estabilidad de almacenamiento. La expresión «secuestrante de humedad» se refiere a un material que reacciona con la humedad y/o atrapa la humedad.

Entre los materiales adecuados para la utilización como el estabilizante o estabilizantes de la presente invención se incluyen trialcoxi(C₂₋₄)silanos del tipo ya descrito en la presente memoria para la utilización como reactivos de protección de extremos (entrecruzantes). La descripción de dichos trialcoxi(C₂₋₄)silanos se aplica, mutatis mutandis, al estabilizante o estabilizantes de la presente invención. A este respecto, se señala que el estabilizante o estabilizantes pueden ser lo mismo que el reactivo protector de extremos, o pueden ser diferentes. En el caso de que sean lo mismo, entonces puede utilizarse un exceso de reactivo de protección de extremos (entrecruzante) para la protección de extremos/entrecruzamiento, y la cantidad restante puede actuar como un estabilizante, alternativamente, puede añadirse una cantidad adicional después de la protección de extremos (entrecruzamiento). En el caso en que sean diferentes, el estabilizante o estabilizantes se añaden ventajosamente a la composición después de la protección de los extremos.

Entre otros materiales para la utilización como el estabilizante o estabilizantes se incluyen secuestrantes de humedad adecuados que sean conocidos por el experto en la materia, incluyendo secuestrantes de humedad tanto orgánicos como inorgánicos. Entre los secuestrantes de humedad orgánicos pueden incluirse los que presentan grupos amido, amino y/o epoxi. Un ejemplo de un secuestrante de humedad orgánico es la carbodiimida de bistrimetilsililo. Como secuestrantes de humedad inorgánicos, pueden contemplarse materiales de atrapamiento de la humedad tales como las zeolitas.

La composición puede contener entre 1,5 y 3,5 partes en peso del estabilizante o estabilizantes por cada 100 partes de polímero base, por ejemplo 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, o 3,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base.

La composición según la presente invención puede comprender adicionalmente por lo menos un relleno fibroso (es decir, un relleno compuesto de fibras). El término «fibroso» pretende referirse a un material compuesto de hebras o filamentos flexibles, normalmente de un polímero orgánico natural o sintético. Dichas hebras o filamentos pueden caracterizarse por una relación de aspecto media (es decir, relación de longitud a diámetro), por ejemplo, superior a 15, preferentemente superior a 20. La longitud media de las hebras o filamentos puede ser inferior, por ejemplo, a 1 mm (medida mediante análisis de imágenes). Por ejemplo, la longitud media de las hebras o filamentos puede ser de entre aproximadamente 75 µm y aproximadamente 500 µm.

Pueden contemplarse diversos rellenos de fibras para la utilización en la presente invención, incluyendo rellenos fibrosos tanto naturales como sintéticos. Como rellenos fibrosos naturales, pueden contemplarse algodón, lana, seda, rellenos de bagazo, rellenos de cáscara/fibra de coco, rellenos de sisal/cáñamo, fibra de madera y similares, por ejemplo en la forma de fibras cortas. Como rellenos fibrosos sintéticos, pueden contemplarse fibras de poliamida, poliamida y poliéster, por ejemplo fibras troceadas de una o más de las mismas. Las mezclas de uno o más rellenos fibrosos naturales y/o uno o más rellenos fibrosos sintéticos pueden utilizarse como el relleno o rellenos fibrosos. El relleno o rellenos fibrosos pueden tratarse en superficie para hacer que sean hidrofóbicos, en caso necesario. Entre

los tratamientos adecuados a este respecto se incluyen el tratamiento con, por ejemplo, un líquido de dimetilsilicona (es decir, dimetilsiloxano), diclorodimetilsilano, hexametildisilazano o similares. En relleno o rellenos fibrosos también pueden someterse a secado antes de la utilización, en caso necesario.

En el caso de que se incluya un relleno fibroso en las composiciones según la presente invención, puede encontrarse presente en una cantidad de hasta 15 partes, por ejemplo de hasta 13 partes o de hasta 11 partes, en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo de hasta 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5 o 15 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base.

Las composiciones de la presente invención que incluyen por lo menos un relleno fibroso pueden mostrar ventajosamente determinadas características postcurado modificadas, tales como un módulo más alto, una resistencia a la tracción más elevada y/o una mayor resistencia al desgarro.

La composición de la presente invención puede incluir uno o más adhesivos seleccionados del grupo que consiste en colorantes (por ejemplo, tintes y/o pigmentos, particularmente pigmentos en polvo), fragancias, agentes antimicrobianos, agentes antibacterianos y agentes antifúngicos. También pueden contemplarse otros tipos de aditivos con el fin de proporcionar características deseadas o estéticas a la composición de la presente invención, con la condición de que puedan incorporarse manteniendo simultáneamente las propiedades deseadas de la composición.

Se ha informado de que las características de tipo masilla pueden conseguirse en una composición de elastómero de silicona no curada mediante la incorporación de cantidades significativas de un elastómero de silicona en polvo en la composición. Las características de tipo masilla de la composición no curada de la presente invención, así como sus ventajosas propiedades postcurado, no se basan en dichos polvos de elastómero de silicona. De hecho, la inclusión de unos polvos de elastómero de silicona en una composición según la presente invención no resulta deseable. De esta manera, la composición según la presente invención preferentemente no contiene ningún elastómero de silicona en polvo. En la medida en que puede incluirse una cantidad pequeña de elastómero de silicona en polvo en la composición según la presente invención, su cantidad no debería exceder de 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base, por ejemplo no debería exceder de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero base.

Se ha informado de composiciones de elastómero de silicona en las que se añade un ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico como un componente de la composición, por ejemplo como un catalizador o cocatalizador de curado. Se advertirá que el catalizador de curado de la presente invención consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos, y que de esta manera se excluyen los cocatalizadores de ácido carboxílico y anhídrido de ácido carboxílico. Preferentemente, no se añade nada de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico a la composición de la presente invención.

Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño, en la que la composición no curada es una masilla y comprende los componentes siguientes:

- a) un polímero base con extremos protegidos, en el que el polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, y en el que el polímero base con extremos protegidos comprende grupos di-alcóxi(C₂₋₄)sililo terminales,
- b) 2 a 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base,
- c) 85 a 135 partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, y
- d) un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos.

La descripción del primer aspecto de la invención se aplica, *mutatis mutandis*, al presente aspecto adicional.

Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente sin estaño, en la que la composición no curada es una masilla y comprende los componentes siguientes:

- a) un polímero base con extremos protegidos, en el que el polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, y en el que el polímero base con extremos protegidos comprende grupos dialcóxi(C₂₋₄)sililo terminales,
- b) 2 a 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base,
- c) 85 a 135 partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, en el que el relleno o rellenos no de refuerzo particulados comprenden entre 25 % y 75 % en peso, respecto al peso total del relleno o rellenos no de refuerzo particulados, de por lo menos un relleno que presenta una estructura de tipo acicular, y

d) un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos.

La descripción del primer aspecto de la invención se aplica, *mutatis mutandis*, a dicho aspecto adicional.

Debido a que la composición de la presente invención es del tipo de curado por condensación y se inicia el curado al exponerla a la humedad, se envasa ventajosamente en un envase sellado que actúa como barrera a la humedad. De esta manera, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición de elastómero de silicona envasada que comprende la composición según la presente invención en su estado no curado dentro de un envase sellado, en donde el envase sellado presenta una tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés) inferior a 1 g/m²/día, preferentemente inferior a 0,5 g/m²/día, y más preferentemente inferior a 0,1 g/m²/día.

Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método de producir una composición de elastómero de silicona curada que comprende exponer la composición según la presente invención en su estado no curado a la humedad (p. ej., la humedad naturalmente presente en el aire). Es una característica ventajosa de la presente invención que, desde el punto en que la composición no curada se expone a la humedad (p. ej., en el aire), la composición se mantiene trabajable (p. ej., moldeable manualmente) durante un periodo de hasta aproximadamente 2 horas, por ejemplo de hasta 1,5 horas o hasta 1 hora.

Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona la composición de elastómero de silicona según la presente invención en su estado curado. La composición de elastómero de silicona de la presente invención en su estado curado es resiliente y resistente. En particular, la composición curada presenta elevadas resistencia a la tracción y elongación de rotura. Las composiciones curadas también son capaces de retener una excelente adhesión a un amplio abanico de sustratos.

La composición de elastómero de silicona según la presente invención puede prepararse de acuerdo con métodos generalmente conocidos en el campo de los elastómeros de silicona. Por ejemplo, la composición de elastómero de silicona puede prepararse mediante la realización de las etapas siguientes:

a) Protección de extremos del polímero base llevando a cabo una reacción entre el polímero base y un reactivo de protección de extremos. Dicha reacción puede llevarse a cabo en la presencia de un catalizador de funcionalización. Entre los catalizadores de funcionalización adecuados se incluyen bases fuertes, tales como hidróxidos de metal alcalino (tales como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio) y silanolatos de metal alcalino (tales como trimetilsilanolatos de metal alcalino, por ejemplo, trimetilsilanolato sódico y trimetilsilanolato potásico), así como mezclas de cualquiera de ellos. El catalizador de funcionalización puede diluirse en un solvente adecuado según se requiera antes de la utilización, por ejemplo, de un alcohol (tal como etanol). Tras la reacción de protección de extremos, el catalizador de funcionalización puede neutralizarse utilizando un agente de neutralización ácido adecuado.

b) Combinación del polímero con extremos protegidos con los componentes restantes en un medio de baja humedad, preferentemente sustancialmente sin humedad, y la mezcla hasta la homogeneidad, y
c) eliminación de los componentes volátiles, p. ej., al vacío.

El experto en la materia reconocerá que el procedimiento anterior puede modificarse de varias maneras. Por ejemplo, la etapa (c) puede llevarse a cabo antes o durante la etapa (b). Además, los componentes restantes añadidos en la etapa (b) pueden añadirse por separado o en forma de mezclas previamente preparadas, juntos o en cualquier orden adecuado. Además, pueden añadirse otros componentes aparte del catalizador de curado antes de la transferencia de la mezcla a un medio de baja humedad, preferentemente sustancialmente libre de humedad, si se desea.

Las composiciones de la presente invención se preparan generalmente a temperaturas ambiente, por ejemplo a una temperatura de entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 35 °C.

Tras la preparación, las composiciones de la presente invención se almacenan en un medio de baja humedad, preferentemente en un medio sustancialmente libre de humedad, hasta que se requieran. Por ejemplo, pueden envasarse en un envase del tipo descrito anteriormente.

A continuación, se ilustra la invención mediante los ejemplos siguientes; debe entenderse que estos ejemplos pretenden ser explicativos de la invención, y en modo alguno limitativos del alcance de la misma.

Ejemplos:

Se prepararon composiciones de acuerdo con los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 1:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,5 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 82,7 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,1 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,8 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,03 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO, por sus siglas en inglés), 1,94 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES, por sus siglas en inglés) y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 1.

Ejemplo 2:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 3,67 partes de metiltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos metildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,7 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 83,7 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,4 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,9 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,00 parte de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 2.

Ejemplo 3:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 3,67 partes de metiltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos metildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,7 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 83,7 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,4 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,9 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,00 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES) y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 3.

Ejemplo 4:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,5 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 82,7 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,1 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,8 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,03 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,94 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 4.

Ejemplo 5:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,44 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,5 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 84,8 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,1 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,8 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,03 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,94 partes de diisopropoxibis-etilacetoacetatotitanato y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 5.

Ejemplo 6:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,69 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 80,82 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 14,69 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,92 partes de Sil-Cell™ 35/34, 4,90 partes de fibras de algodón (flocado de algodón molido ECD60 Ecu proporcionado por Goonvean Fibras; máx. tamaño en micras: 250), 1,05 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bis-etilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES) y 0,52 partes de pigmento HTV negro (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 6.

Ejemplo 7:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,69 partes de sílice ahumada tratada con

poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 57,19 partes de talco (Magsil™ D200), 10,95 partes de Sil-Cell™ 35/34, 49,02 partes de relleno de wollastonita 939-600 TREMIN™, 1,05 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,46 partes de metiltrietoxisilano (MTES) y 0,52 partes de pigmento HTV negro (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 7.

Ejemplo 8:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,67 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 80,82 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 14,69 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,94 partes de Sil-Cell™ 35/34, 16,49 partes de relleno de piedra pómez ROTOCELL PLUS TM (tamaño de grano: 0,04 a 0,09 mm), 1,05 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,47 partes de metiltrietoxisilano (MTES) y 0,52 partes de pigmento HTV negro (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 8.

Ejemplo 9:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,67 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 40,82 partes de talco Sil-Cell™ 35/34, 65,31 partes de relleno de wollastonita 939-600 TREMIN™, 1,05 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES) y 1,22 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 9.

Ejemplo 10:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,67 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 40,82 partes de talco (Magsil™ D200), 10,94 partes de Sil-Cell™ 35/34, 65,31 partes de relleno de wollastonita 939-010 TREMIN™, 1,05 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO), 1,96 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES), 0,26 partes de pigmento HTV negro (Holcosil™) y 0,26 partes de pigmento HTV blanco (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, Muestra 10.

Ejemplo comparativo 11:

Se funcionalizaron 100 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminación hidroxil y una viscosidad de 400.000 mPa·s a 25 °C con 2,45 partes de viniltrietoxisilano, proporcionando un polisiloxano con extremos protegidos que presentaba grupos vinildietoxisililo terminales. Lo anterior se mezcló con 15,5 partes de sílice ahumada tratada con poli(dimetilsiloxano) (Cabosil™ TS720), 82,7 partes de un primer grado de talco (Magsil™ D200), 26,1 partes de un segundo grado de talco (Magsil™ 2628c), 10,8 partes de Sil-Cell™ 35/34, 1,03 partes de 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano (GLYEO, por sus siglas en inglés), 1,94 partes de diisobutoxi-bisetilacetoacetatotitanato, 2,45 partes de metiltrietoxisilano (MTES, por sus siglas en inglés) y 0,52 partes de pigmento HTV rojo (Holcosil™) para producir un producto similar a la masilla coloreado, muestra 11.

Métodos de ensayo:

Se llevaron a cabo los métodos de ensayo siguientes:

Ensayo de tracción:

El ensayo de tracción se llevó a cabo de la manera siguiente con muestras curadas durante 24 horas a 25 °C y 50 % de humedad relativa (HR): se estiraron probetas (trozos de 1 cm x 7 cm cortados a partir de láminas del material de 2 mm de grosor) utilizando una máquina de ensayo universal (UTM, por sus siglas en inglés) a una velocidad constante del cabezal de tracción. Se tomaron las lecturas de resistencia a la tracción y elongación según se requería durante el estiramiento de la probeta hasta su rotura.

Plasticidad de Williams:

La plasticidad de Williams es un parámetro utilizado habitualmente (descrito en diversos estándares, incluyendo ASTM-D926, ISO-7323 y JISK-6249) para la caracterización de materiales que son excesivamente viscosos para una medición fiable de la viscosidad (es decir, no fluyen sin una fuerza aplicada). El método utilizado para determinar la plasticidad de Williams fue coger 2 cm³ de material, conformarlo en un cilindro de 10 mm de altura y situarlo entre las

placas paralelas en un instrumento plastómetro de Williams. A continuación, se aplicaron 49 N de fuerza (5 kgf) en la placa superior para deformar la muestra durante 90 segundos. Se midió el hueco final entre las placas en mm hasta los 0,01 mm más próximos y este valor se multiplicó por 100, proporcionando el «número de plasticidad», de entre 1 y 1000. Se llevó a cabo dicho ensayo a una temperatura de 23 ± 2 °C.

Ensayo de vida altamente acelerada (HALT, por sus siglas en inglés) - Estabilidad:

Con el fin de comparar la estabilidad de las composiciones, se llevó a cabo un ensayo de envejecimiento altamente acelerado en el que se almacenaron muestras a temperatura elevada (70 °C) durante aproximadamente 15 días. Se tomaron mediciones de plasticidad cada día.

Resultados y discusión:

Las muestras 1 a 10 de los Ejemplos 1 a 10 y la muestra 11 del Ejemplo comparativo 11 se sometieron a los métodos de ensayo descritos anteriormente. El producto comercial Sugru® (versión que incluye metiltris(metiletilcetoxima)silano; disponible de FormFormForm Limited) también se sometió a los métodos de ensayo descritos anteriormente como muestra 12. Se muestran los resultados en la Tabla 1 y en las figuras 1 y 2.

TABLE 1:

	Examples: (Sample Number)												Comparative Examples: (Sample Number)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Working time	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min	> 30 min		
Cure time (hours)	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	> 24 h	24 h	24 h	
Williams Plasticity	149	173	175	173	184	206	170	196	179	159	168	180		
Tensile Strength (MPa) (24 h cure)	2.29	2.11	2.31	2.17	2.09	2.85	3.15	2.11	3.33	3.14	1.69	2.2		
Young's Modulus (MPa)	5.19	4.94	5.32	4.59	4.74	7.23	7.23	6.35	7.30	10.26	4.55	5.5		
Elongation at break (%)	199	211	184	224	228	249	274	212	268	161	158	155		
Qualitative uncured material	All samples were smooth putties, easy to mould													

Puede observarse a partir de los resultados que la muestra 11 (comparativa, preparada utilizando viniltrimetoxisilano como un agente protector de extremos) presentó un tiempo de curado más prolongado, menor resistencia a la tracción y menor elongación de rotura que las muestras 1 a 10 de la presente invención.

También puede observarse a partir de los resultados que la muestra 12 (comparativa, el producto comercial Sugru®) presentó una menor elongación de rotura que las muestras 1 a 10 de la presente invención. También mostró menos propiedades de envejecimiento favorables, tal como se muestra en las figuras 1 y 2.

TABLA 1:

	Ejemplos: (Número de muestra)												Ejemplos comparativos: (Número de muestra)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Tiempo de trabajo	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min		
Tiempo de curado (horas)	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h		
Plasticidad de Williams	149	173	175	173	184	206	170	196	179	159	168	180		
Resistencia a la tracción (MPa) (curado de 24 h)	2,29	2,11	2,31	2,17	2,09	2,85	3,15	2,11	3,33	3,14	1,69	2,2		
Módulo de Young (MPa)	5,19	4,94	5,32	4,59	4,74	7,23	7,23	6,35	7,30	10,26	4,55	5,5		
Elongación de rotura (%)	199	211	184	224	228	249	274	212	268	161	158	155		
Material no curado cualitativo	Todas las muestras eran masillas homogéneas, fáciles de moldear													

REIVINDICACIONES

1. Composición de elastómero de silicona curable a temperatura ambiente libre de estaño, en la que la composición no curada es una masilla y comprende los componentes siguientes:

a) un polímero base con extremos protegidos, en el que el polímero base comprende un polisiloxano o mezcla de polisiloxanos y presenta una viscosidad de por lo menos 150.000 mPa·s a 25 °C, y en el que el polímero base con extremos protegidos comprende grupos dialcoxi(C₂₋₄)sililo terminales,

b) 2 a 20 partes en peso de por lo menos un relleno de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base,

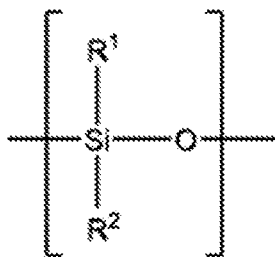
c) $(85 \times (\rho F / 2,8))$ a $(135 \times (\rho F / 2,8))$ partes en peso de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado por cada 100 partes en peso de polímero base, en donde ρF es la densidad real media (g/cm³) de por lo menos un relleno no de refuerzo particulado, y

d) un catalizador de curado que consiste en uno o más seleccionados del grupo que consiste en titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición no curada presenta una plasticidad de Williams (determinada tal como se expone en la descripción) de entre 100 y 350 a 25 °C.

3. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición es una composición de elastómero de silicona de un componente.

4. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero base comprende un tipo o más de un tipo de monómero de la fórmula general siguiente:



en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados, grupos alquenoilo C₂₋₆ lineales o ramificados, grupos haloalquilo C₂₋₄ lineales o ramificados, y grupos fenilo.

5. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero base comprende un polisiloxano con terminación hidroxilo o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxilo.

6. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que los grupos dialcoxi(C₂₋₄)sililo terminales presentan la fórmula general:



en la que:

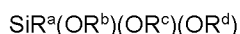
R^a se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C₂₋₈ lineal o ramificado y un grupo arilo C₆₋₁₀, cada uno de los cuales puede estar sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógenos, un grupo ciano, un grupo aminilo, un grupo -NHR^e, un grupo -NR^eR^f, un grupo -OR^e, un grupo -C(=O)R^e, un grupo -C(=O)OR^e, un grupo carboxilo, un grupo glicidilo y un grupo sulfanilo, en donde cada grupo R^e y R^f se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados, y R^b y R^c se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo C₂₋₄.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que R^a se selecciona del grupo que consiste en un grupo metilo y un grupo vinilo.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en la que R^b y R^c se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos etilo, n-propilo e isopropilo.

9. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero base con extremos protegidos es el producto de reacción de un polisiloxano con terminación hidroxilo o una mezcla de polisiloxanos con terminación hidroxilo y un reactivo de protección de extremos que comprende un trialcóxi(C₂₋₄)silano.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que el trialcoxi(C₂₋₄)silano presenta la fórmula general:

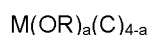


en la que:

R^a, R^b y R^c son tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, y

R^d es un grupo alquilo C₂₋₄.

11. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que los titanatos orgánicos y zirconatos orgánicos se representan mediante la fórmula general siguiente:

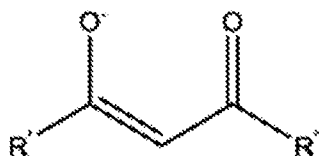


en la que:

M es Ti o Zr;

cada R puede ser igual o diferente y representa un grupo alquilo C₁₋₁₂ lineal o ramificado;

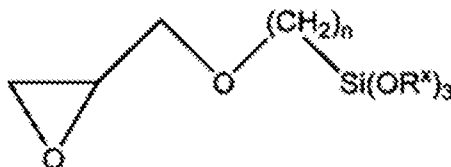
cada C puede ser igual o diferente y representa un ligando que presenta la fórmula general siguiente:



en la que R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado y un grupo alcoxi C₁₋₆ lineal o ramificado, y

a es un número entero entre 0 y 4.

12. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición comprende adicionalmente un promotor de adhesión que es uno o más seleccionados del grupo de compuestos que presentan la fórmula general siguiente:



en la que:

n es un número entero entre 2 y 10, y

R'' es un grupo alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado.

13. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición comprende, además, por lo menos un relleno fibroso.

14. Composición de elastómero de silicona que comprende la composición según cualquier reivindicación anterior en su estado curado.

15. Método de producción de una composición de elastómero de silicona, que comprende exponer la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en su estado no curado a humedad.

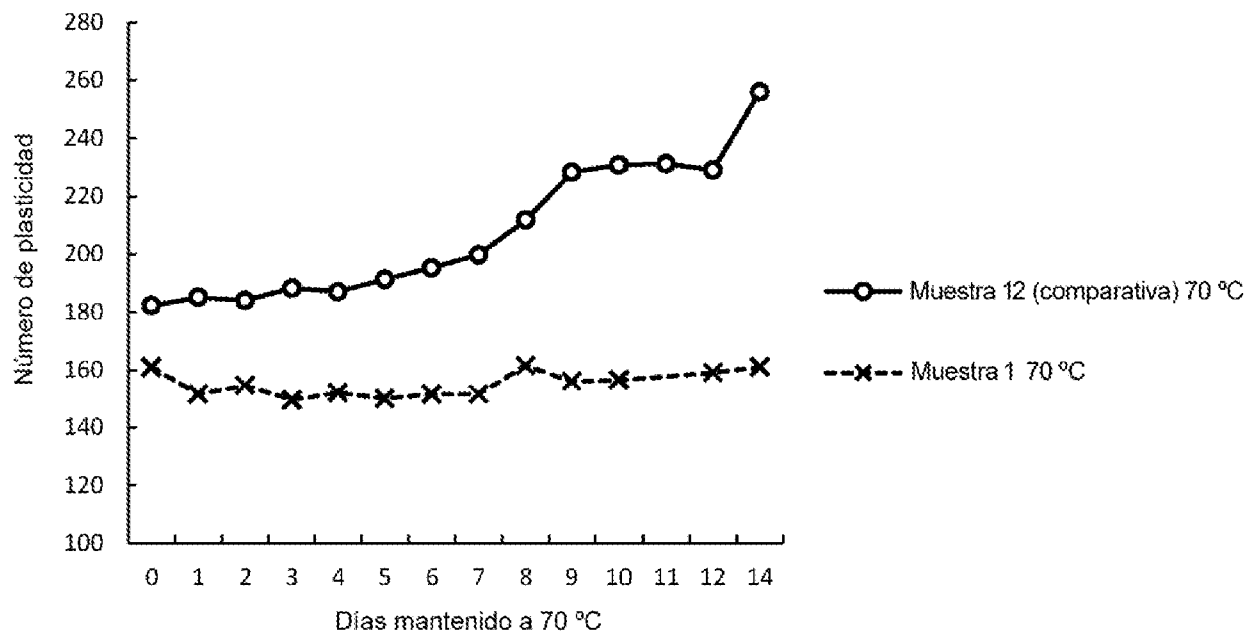


Fig. 1

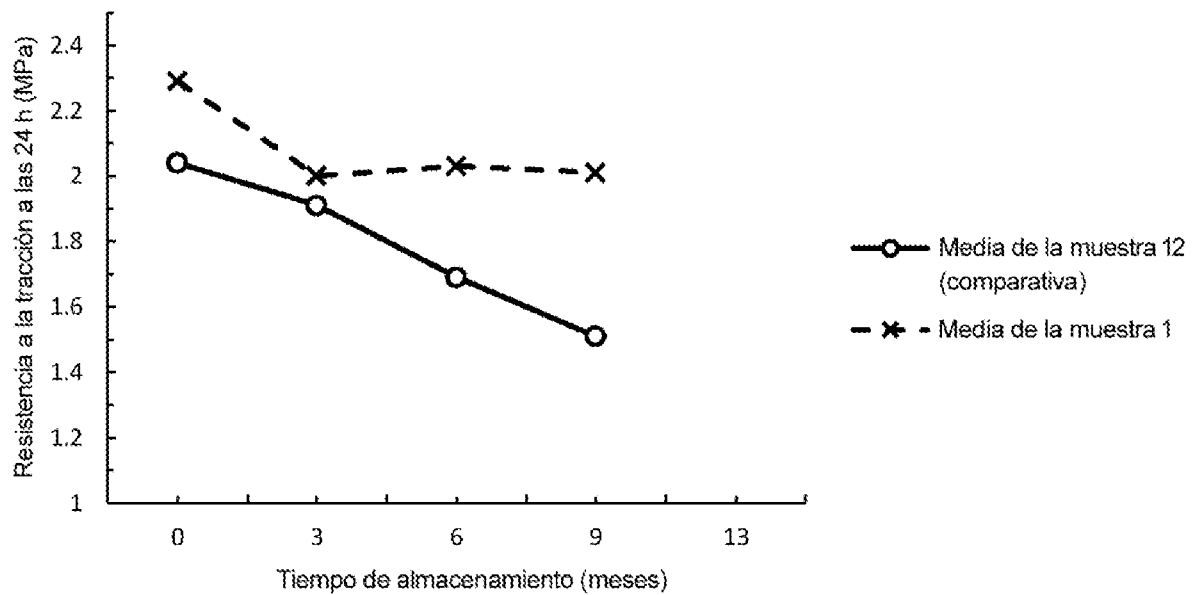


Fig. 2