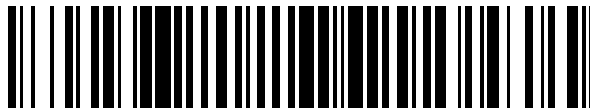


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 776**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2017 PCT/EP2017/069745**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18024858**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2017 E 17748758 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3494177**

54 Título: **Composiciones elastoméricas y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

03.08.2016 GB 201613411

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

21.01.2021

73 Titular/es:

**DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US**

72 Inventor/es:

**GUBBELS, FREDERIC;
DIMITROVA, TATIANA;
DETEMMERMAN, TOMMY y
CHAMBARD, GREGORY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 802 776 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

Composiciones elastoméricas y sus aplicaciones

5 La presente descripción se refiere generalmente a composiciones de silicona de 2 partes que se curan mediante una química de curado por condensación utilizando catalizadores a base de titanio y/o circonio para generar productos finales elastoméricos o de gel, y las aplicaciones para los mismos.

10 En muchos casos, los materiales a base de silicona, tales como elastómeros o geles utilizados como materiales de revestimiento, recubrimiento y encapsulación, deben mantener la adhesión a los sustratos y/u otros materiales. En electrónica, por ejemplo, los geles son una clase especial de encapsulantes que se curan para formar un material extremadamente blando. Se utilizan para proporcionar altos niveles de alivio de tensión a los circuitos sensibles. Tanto los geles como los elastómeros realizan muchas funciones importantes en electrónica. Su trabajo principal es proteger los ensamblajes y componentes electrónicos de entornos adversos:

- funcionando como aislamiento dieléctrico,
- protegiendo el circuito de la humedad y otros contaminantes y
- aliviando la tensión mecánica y térmica sobre los componentes.

15 En tales situaciones, se requiere que los geles se adhieran a los componentes electrónicos y eléctricos y las placas de circuitos impresos, además de los conectores eléctricos y conductores que pasan a través del material de revestimiento o encapsulación.

20 Los materiales de silicona comerciales que se utilizan actualmente para formar los encapsulantes y recubridores, etc. (p.ej. geles) son costosos, porque se basan en una química de curado por adición, es decir, se curan mediante la reacción de un grupo hidruro de silicio con un radical de carbono insaturado con la ayuda de un catalizador, que típicamente es un compuesto a base de platino. Históricamente, la industria ha preferido composiciones de curado por adición de este tipo para estas aplicaciones, porque se curan inmediatamente en todo el cuerpo del compuesto, dando como resultado un material curado en cuestión de minutos, mientras que los sistemas de curado por condensación son significativamente más lentos, los procesos de condensación curados con titanato pueden tomar, p.ej. hasta 7 días de curado por 6 mm de profundidad del cuerpo del material no curado. Los sistemas de condensación curados con estaño se curan en un período más corto, pero no son deseables para p.ej. aplicaciones de electrónica, porque experimentan reversión (es decir, despolimerización) a temperaturas superiores a 80°C.

30 Aunque, desde el punto de vista de la velocidad de curado, los materiales preparados a partir de composiciones de curado por hidrosililación son excelentes, existen varios problemas y/o desventajas potenciales con su uso. Por ejemplo, generalmente se curan a temperatura elevada (es decir, más de 100°C) y pueden contaminarse y volverse incurables debido a la inactivación de costosos catalizadores de curado a base de platino, que son sensibles y pueden ser envenenados por compuestos que contienen amina, compuestos que contienen azufre y compuestos que contienen fósforo.

35 Es bien sabido por los expertos en la técnica que los compuestos de alcoxitanio, es decir, titanatos de alquilo, son catalizadores adecuados para formular siliconas curables por humedad de un componente (Referencias: Noll, W.; Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press Inc., Nueva York, 1968, p. 399, Michael A. Brook, silicon in organic, organometallic and polymer chemistry, John Wiley & Sons, Inc. (2000), p. 285). Los catalizadores de titanato se han descrito ampliamente por su uso para formular elastómeros de silicona de curado por condensación de una parte mezclado por piel o difusión. Estas formulaciones están disponibles típicamente en paquetes de una parte que se aplican en una capa que es más delgada que típicamente 15 mm. Se sabe que las capas más gruesas que 15 mm conducen a un material sin curar en la profundidad del material, porque la humedad es muy lenta para difundirse en secciones muy profundas. El curado por piel o difusión (por ejemplo, humedad/condensación) tiene lugar cuando el proceso de curado inicial tiene lugar mediante la formación de una piel curada en la interfaz composición/aire después de aplicar el sellador/encapsulante sobre la superficie de un sustrato. Después de la generación de la piel superficial, la velocidad de curado depende de la velocidad de difusión de la humedad desde la interfaz del sellador/encapsulante con el aire hacia el interior (o núcleo), y la difusión del subproducto/efluente de la reacción de condensación desde el interior (o núcleo) hacia el exterior (o superficie) del material y el engrosamiento gradual de la piel curada con el tiempo desde el exterior/superficie hacia el interior/núcleo.

50 Las composiciones de componentes múltiples diseñadas para activar el curado por condensación en la masa del producto no utilizan catalizadores a base de titanio. Generalmente utilizan otros catalizadores metálicos, tales como catalizadores de estaño o de cinc, p.ej. dilaurato de dibutylestaño, octoato de estaño y/o octoato de cinc (Noll, W.; Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press Inc., Nueva York, 1968, p. 397). En las composiciones de silicona almacenadas antes del uso en dos o más partes, una parte contiene una carga que contiene típicamente la humedad requerida para activar el curado por condensación en la masa del producto. A diferencia del sistema de curado por difusión de una parte mencionada anteriormente, los sistemas de curado por condensación de dos partes, una vez mezclados, permiten el curado en masa incluso en secciones mayores que 15 mm de profundidad. En este

caso, la composición se curará (después de la mezcla) en toda la masa del material. Si se forma una piel, será solo en los primeros minutos después de la aplicación. Poco después, el producto se convertirá en un sólido en toda la masa. Los catalizadores de titanato no se utilizan para curar estos tipos de composiciones de dos partes, porque es bien sabido que en presencia de una cantidad significativa de humedad los catalizadores de titanato de alquilo se hidrolizarán completamente para formar tetrahidroxititanato, que es insoluble en silicona. Esta forma de titanio pierde su eficiencia catalítica, lo que lleva a sistemas no curados. Se sabe que publicaciones de patentes describen siliconas de curado por condensación de dos partes con ejemplos de tales sistemas de curado. Típicamente, los ejemplos descritos identifican catalizadores de alquilestaño como adecuados para estas formulaciones, los ejemplos de tales publicaciones incluyen las solicitudes de patente internacionales WO 2007117551 A1, WO 2007117552 A1, WO 2013100175 A1 y WO 2015091396 A1. Es significativo señalar que no se han publicado ejemplos en estas publicaciones o, por lo que sabemos, en sistemas similares con titanatos de alquilo como catalizadores. La razón principal de esto es que las formulaciones utilizadas con estaño como catalizador no se curarán adecuadamente si el catalizador de estaño se reemplaza por un titanato de alquilo. A pesar de esto, cada una de las publicaciones de patente identificadas anteriormente enumera titanatos de alquilo a pesar de su inadecuación para el propósito.

Es bien sabido por los expertos en la técnica que los catalizadores de titanato no catalizarán eficazmente el curado en masa de tales formulaciones, debido a la inactivación mencionada anteriormente. En la presente memoria, se describen formulaciones de silicona de curado por condensación de dos partes, que sorprendentemente pueden curarse con el uso de titanatos de alquilo, proporcionando condiciones límite para tales formulaciones que se siguen para el proceso de curado.

Se proporciona un material elastomérico o de gel que es el producto de reacción de condensación de una composición de partes múltiples que comprende:

- (i) al menos un polímero terminado en sililo curable por condensación que tiene al menos uno, típicamente al menos 2 grupos con función hidroxilo por molécula;
- (ii) un reticulador seleccionado del grupo de
 - silanos que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
 - moléculas con función sililo que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable
- (iii) una o más cargas hidratadas; y
- (iv) un catalizador de condensación seleccionado del grupo de titanatos, circonatos;

en donde el polímero (i), el reticulador (ii) y el catalizador (iv) no se almacenan juntos en la misma parte; y caracterizado por que el catalizador está presente en una cantidad molar que es al menos 50% de la humedad presente acumulativamente en las partes de la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981.

También se proporciona una composición de elastómero o gel curable por condensación de partes múltiples basada en catalizadores de curado de titanato/circonato, que comprende

- (i) al menos un polímero terminado en sililo curable por condensación que tiene al menos uno, típicamente al menos 2 grupos hidrolizables y/o con función hidroxilo por molécula;
- (ii) un reticulador seleccionado del grupo de
 - silanos que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o moléculas con función sililo que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable (iii) una o más cargas hidratadas;
- (iii) una o más cargas hidratadas; y
- (iv) un catalizador de condensación seleccionado del grupo de titanatos, circonatos;

en donde el polímero (i), el reticulador (ii) y el catalizador (iv) no se almacenan todos juntos en la misma parte; y caracterizado por que el catalizador está presente en una cantidad molar que es al menos 50% de la humedad presente acumulativamente en las partes de la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981.

Típicamente, la carga hidratada (iii) y el catalizador (iv) se almacenarán en partes diferentes.

En una realización, la composición tiene el requisito adicional de que la relación molar del exceso de funciones M-OR del catalizador con respecto al total de grupos hidroxilo unidos a silicio esté comprendida entre 0,01:1 y 0,5:1, donde M es titanio o circonio.

5 El contenido molar total de hidroxilo unido a silicio (Si-OH) se calcula para 100 g de la formulación mixta. El contenido molar de hidroxilo unido a silicio relacionado con un polímero es igual a la cantidad en g de polímero que contiene hidroxilo en 100 g del producto mezclado dividido por el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero multiplicado por el número medio de funciones hidroxilo presentes en el polímero, típicamente 2. Si hay varios polímeros con función hidroxilo en la formulación, la suma del contenido molar de cada polímero se suma para constituir el contenido molar total de silanol en la formulación.

10 El contenido molar total de los grupos hidrolizables se calcula para 100 g de la formulación mixta. El contenido molar de los grupos hidrolizables relacionados con una sustancia es igual a la cantidad en g de la molécula que contiene los grupos hidrolizables en 100 g del producto mezclado dividido por el peso molecular de la molécula o el peso molecular medio numérico (Mn) en el caso de que sea una molécula polimérica multiplicado por el número medio de funciones hidrolizables presentes en la molécula. La suma del contenido molar de cada molécula o polímero se suma para constituir el contenido molar total de los grupos hidrolizables en la formulación.

15 La relación molar de los grupos hidroxilo unidos a silicio en el polímero (i) a los grupos hidrolizables del reticulador (ii) se calcula entonces dividiendo el contenido molar total de los grupos hidroxilo unidos a silicio (Si-OH) en el polímero (i) por el contenido molar total de los grupos hidrolizables del reticulador (ii), o puede representarse como una relación.

El peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderal (Mw) de silicona también pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Esta técnica es una técnica estándar, y produce valores para Mw (promedio ponderal), Mn (promedio numérico) e índice de polidispersidad (PI) (donde $PI = Mw/Mn$).

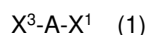
20 Los valores de Mn proporcionados en esta solicitud se han determinado por GPC y representan un valor típico del polímero utilizado. Si no se proporciona por GPC, el Mn también puede obtenerse a partir de un cálculo basado en la viscosidad dinámica de dicho polímero.

El valor M-OR del catalizador es = [(g de catalizador de titanato)*(número de OR en el compuesto)] dividido por el (peso molecular del catalizador de titanio).

25 Las principales ventajas de estas composiciones son que se curan a temperatura ambiente, para formar elastómeros o geles con el catalizador utilizado (condensación) que son más resistentes a los contaminantes que las siliconas de curado con platino y proporcionan, a diferencia de las composiciones catalizadas con estaño, una resistencia a la reversión cuando se someten a temperatura alta y humedad alta. Se ha identificado que el curado de estas composiciones es mucho más rápido de lo que se prevería con las reacciones de condensación catalizadas por titanato o circonato típicas, es decir, puede ser inferior a 1 hora, en lugar de días para los materiales curados con titanato estándar de 1 parte. Además, se ha visto, inesperadamente, que una formulación de titanato de dos partes como la descrita anteriormente, que utiliza sílice de pirólisis y que contiene un promotor de la adhesión, desarrolla adherencia sobre vidrio y aluminio anodizado después de menos que 1 día.

35 El polímero (i) es al menos un polímero terminado en sililo curable por humedad/condensación. Puede utilizarse cualquier polímero terminado en sililo curable por humedad/condensación adecuado, incluyendo polidialquilsiloxanos, alquilfenilsiloxano o polímeros de base orgánica con grupos terminales sililo, p.ej. poliéteres de sililo, acrilatos de sililo y poliisobutilenos terminados en sililo o copolímeros de cualquiera de los anteriores. Preferiblemente el polímero es un polímero a base de polisiloxano que contiene al menos dos grupos hidroxilo o hidrolizables, lo más preferiblemente el polímero comprende grupos hidroxilo o hidrolizables terminales. Los ejemplos de grupos hidroxilo adecuados incluyen $-Si(OH)_3$, $-(R^a)Si(OH)_2$, $-(R^a)_2Si(OH)$ o $-(R^a)_2Si-R^c-SiR^d_p(OH)_{3-p}$, donde cada R^a representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y es preferiblemente metilo); cada grupo R^d es independientemente un grupo alquilo o alcoxi en el que los grupos alquilo tienen adecuadamente hasta 6 átomos de carbono; R^c es un grupo hidrocarbonado divalente que puede estar interrumpido por uno o más separadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 o 2.

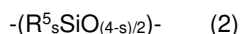
45 Preferiblemente el polímero (i) tiene la fórmula general:



donde X^3 y X^1 se seleccionan independientemente de grupos siloxano que terminan en grupos hidroxilo o hidrolizables y A es una cadena polimérica que contiene siloxano y/u orgánico, alternativamente una cadena polimérica de siloxano.

50 Los ejemplos de grupos de terminación hidroxilo o hidrolizables X^3 o X^1 incluyen $-Si(OH)_3$, $-(R^a)Si(OH)_2$, $-(R^a)_2Si(OH)$ o $-(R^a)_2Si-R^c-Si(R^d)_p(OH)_{3-p}$ como se definió anteriormente. Preferiblemente los grupos terminales X^3 y/o X^1 son grupos hidroxidialquilsililo, p.ej. grupos hidroxidimetilsililo, o grupos alcóxidialquilsililo, p.ej. metoxidimetilsililo o etoxidimetilsililo.

55 Los ejemplos de grupos siloxano adecuados en la cadena polimérica A de la fórmula (1) son los que comprenden una cadena de polidiorgano-siloxano. Por lo tanto, la cadena polimérica A incluye preferiblemente unidades siloxano de fórmula (2)



5 en la que cada R^5 es independientemente un grupo orgánico tal como un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno tales como cloro o flúor, y s es 0, 1 o 2. Los ejemplos particulares de grupos R^5 incluyen el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, un grupo propilo sustituido con cloro o flúor tal como el grupo 3,3,3-trifluoropropilo, clorofenilo, beta-(perfluorobutil)etilo o clorociclohexilo. Adecuadamente, al menos algunos y preferiblemente sustancialmente todos los grupos R^5 son metilo.

Típicamente, los polímeros del tipo anterior tendrán una viscosidad del orden de 1.000 a 300.000 mPa.s, alternativamente 1.000 a 100.000 mPa.s a 23°C, medida utilizando un viscosímetro de placa de cono Brookfield (RV DIII) utilizando la placa de cono más apropiada para la viscosidad en cuestión.

10 El polímero (i) puede ser alternativamente un polímero de base orgánica que tiene grupos terminales sililo, teniendo cada uno al menos un grupo hidrolizable. Los grupos de polímeros terminados en sililo típicos incluyen poliéteres terminados en sililo, acrilatos terminados en sililo y poliisobutilenos terminados en sililo. Los grupos sililo utilizados serán una o más alternativas descritas anteriormente como X_1 y X_3 como se discutió anteriormente.

15 Las unidades que contienen polisiloxano preferidas de fórmula (2) son, por lo tanto, polidiorganosiloxanos que tienen grupos hidroxilo terminales unidos a silicio o radicales orgánicos terminales unidos a silicio que pueden hidrolizarse utilizando humedad como se definió anteriormente. Los polidiorganosiloxanos pueden ser homopolímeros o copolímeros. También son adecuadas mezclas de polidiorganosiloxanos diferentes que tienen grupos condensables terminales.

20 De acuerdo con la presente invención, la cadena polimérica A puede ser alternativamente polímeros de base orgánica con grupos terminales sililo, p.ej. poliéteres de sililo, acrilatos de sililo y poliisobutilenos terminados en sililo. En el caso de los poliéteres de sililo, la cadena polimérica se basa en unidades basadas en polioxialquileno. Tales unidades de polioxialquileno comprenden preferiblemente un polímero de oxialquileno predominantemente lineal comprendido de unidades oxialquileno recurrentes, $(-C_nH_{2n}-O-)_y$ ilustrado por la fórmula promedio $(-C_nH_{2n}-O-)_y$ en donde n es un número entero de 2 a 4 inclusive e y es un número entero de al menos cuatro. El peso molecular medio de cada bloque de polímero de polioxialquileno puede variar de aproximadamente 300 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, pero puede ser de peso molecular más alto. Además, las unidades oxialquileno no son necesariamente idénticas en todo el monómero de polioxialquileno, sino que pueden diferir de una unidad a otra. Un bloque o polímero de polioxialquileno, por ejemplo, puede estar comprendido de unidades oxietileno, $(-C_2H_4-O-)$; unidades oxipropileno $(-C_3H_6-O-)$; o unidades oxibutileno, $(-C_4H_8-O-)$; o mezclas de las mismas.

30 Otras unidades de polioxialquileno pueden incluir, por ejemplo: unidades de la estructura



35 en la que Pn es un grupo 1,4-fenileno, cada R^e es igual o diferente y es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 2 a 8 átomos de carbono, cada R^f es igual o diferente y es un grupo etileno o un grupo propileno, cada R^g es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y cada uno de los subíndices w y q es un número entero positivo en el intervalo de 3 a 30.

40 Para el propósito de esta solicitud, "sustituido" significa que uno o más átomos de hidrógeno en un grupo hidrocarbonado ha sido reemplazado por otro sustituyente. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, átomos de halógeno tales como cloro, flúor, bromo y yodo; grupos que contienen átomos de halógeno tales como clorometilo, perfluorobutilo, trifluoroetilo y nonafluorohexilo; átomos de oxígeno; grupos que contienen átomos de oxígeno tales como (met)acrílico y carboxilo; átomos de nitrógeno; grupos que contienen átomos de nitrógeno tales como grupos con función amino, grupos con función amido y grupos con función ciano; átomos de azufre; y grupos que contienen átomos de azufre tales como grupos mercapto.

Los reticuladores (ii) que pueden utilizarse son generalmente

- 45
- silanos de curado por humedad que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
 - moléculas con función sililo de curado por humedad que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable.

50 En algunos casos, el reticulador (ii) que tiene dos grupos hidrolizables puede considerarse un extensor de cadena, es decir, cuando el polímero (i) solo tiene 1 o dos grupos reactivos, pero puede utilizarse para reticular si el polímero (i) tiene 3 o más grupos reactivos por molécula. El reticulador (ii) puede tener por tanto dos, pero alternativamente, tiene tres o cuatro grupos condensables unidos a silicio (preferiblemente hidroxilo y/o hidrolizables) por molécula que son reactivos con los grupos condensables en el polímero (i).

En aras de la descripción de la presente memoria, una molécula con función sililo es una molécula con función sililo que contiene dos o más grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable. Por lo tanto, una

molécula con función disililo comprende dos átomos de silicio que tienen cada uno al menos un grupo hidrolizable, donde los átomos de silicio están separados por un separador orgánico o de siloxano. Típicamente, los grupos sililo en la molécula con función disililo pueden ser grupos terminales. El separador puede ser una cadena polimérica.

5 En aras de la descripción de la presente memoria, un disilano es una molécula con función sililo que tiene al menos 2 grupos sililo, donde los dos átomos de silicio están unidos entre sí.

Los grupos hidrolizables en los grupos sililo incluyen grupos aciloxi (por ejemplo, grupos acetoxi, octanoiloxi y benzoiloxi); grupos cetoximino (por ejemplo, dimetilcetoximo e isobutilcetoximino); grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi y propoxi) y grupos alquenoiloxi (por ejemplo, isopropenoiloxi y 1-etil-2-metilviniloxi). En algunos casos, el grupo hidrolizable puede incluir grupos hidroxilo.

10 El reticulador de silano (ii) puede incluir silanos con función alcoxi, oximosilanos, acetoxisilanos, acetoximasilanos y/o enoxisilanos.

15 Cuando el reticulador es un silano y cuando el silano tiene solo tres grupos hidrolizables unidos a silicio por molécula, el cuarto grupo es adecuadamente un grupo orgánico unido a silicio no hidrolizable. Estos grupos orgánicos unidos a silicio son adecuadamente grupos hidrocarbilo que están opcionalmente sustituidos con halógeno, tal como flúor y cloro. Los ejemplos de tales cuartos grupos incluyen grupos alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, propilo y butilo); grupos cicloalquilo (por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo); grupos alquenoilo (por ejemplo, vinilo y alilo); grupos arilo (por ejemplo, fenilo y toliolo); grupos aralquilo (por ejemplo 2-feniletilo) y grupos obtenidos reemplazando todo o parte del hidrógeno en los grupos orgánicos anteriores por halógeno. Los cuartos grupos orgánicos unidos a silicio pueden ser metilo.

20 Un silano típico se puede describir mediante la fórmula (3)

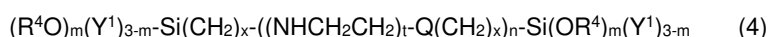


en donde R^5 se describió anteriormente y r tiene un valor de 2, 3 o 4. Los silanos típicos son aquellos en los que R'' representa metilo, etilo o vinilo o isobutilo. R'' es un radical orgánico seleccionado de alquilos lineales y ramificados, alilos, fenilo y fenilos sustituidos, acetoxi, oxima. En algunos casos, R^5 representa metilo o etilo y r es 3.

25 Otro tipo de reticuladores (ii) adecuados son moléculas del tipo $Si(OR^5)_4$ donde R^5 es como se describió anteriormente, alternativamente propilo, etilo o metilo. También pueden considerarse condensados parciales de $Si(OR^5)_4$.

En una realización, el reticulador (ii) es una molécula con función sililo que tiene al menos 2 grupos sililo, teniendo cada uno al menos 1 y hasta 3 grupos hidrolizables, alternativamente cada grupo sililo tiene al menos 2 grupos hidrolizables.

30 El reticulador (ii) puede ser un polímero con función disililo, es decir, un polímero que contiene dos grupos sililo, conteniendo cada uno al menos un grupo hidrolizable tal como se describe mediante la fórmula (4)

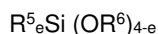


35 donde R^4 es un grupo alquilo C_{1-10} , Y^1 es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 carbonos, Q es un grupo químico que contiene un heteroátomo con un par solitario de electrones, p.ej. una amina, N-alquilamina o urea; cada x es un número entero de 1 a 6, t es 0 o 1; cada m es independientemente 1, 2 o 3 y n es 0 o 1.

40 El reticulador (ii) con función sililo (p.ej., disililo) puede tener una cadena principal polimérica de siloxano u orgánica. Los reticuladores (ii) poliméricos adecuados pueden tener una estructura química de cadena principal polimérica similar a la cadena polimérica A representada en la fórmula (1) anterior. En el caso de tales reticuladores de base orgánica o de siloxano, la estructura molecular puede ser de cadena lineal, ramificada, cíclica o macromolecular, es decir, una cadena de silicona o de polímero orgánico que tiene grupos terminales con función alcoxi incluye polidimetilsiloxanos que tienen al menos un terminal trialcóxi, donde el grupo alcoxi puede ser un grupo metoxi o etoxi.

45 En el caso de los polímeros a base de siloxano, la viscosidad del reticulador estará dentro del intervalo de 0,5 mPa.s a 80.000 mPa.s a 23°C utilizando un viscosímetro de placa de cono Brookfield (RV DIII) utilizando una placa de cono (medida de la misma manera que el polímero (i)). Si bien cualquiera de los grupos hidrolizables mencionados anteriormente es adecuado, se prefiere que los grupos hidrolizables sean grupos alcoxi y, como tales, los grupos sililo terminales pueden tener la fórmula tal como $-R^aSi(OR^b)_2$, $-Si(OR^b)_3$, $-R^a_2SiOR^b$ o $-(R^a)_2Si-R^c-SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$ donde cada R^a representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y es preferiblemente metilo); cada grupo R^b y R^d es independientemente un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; R^c es un grupo hidrocarbonado divalente que puede estar interrumpido por uno o más separadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 o 2. Típicamente, cada grupo sililo terminal tendrá 2 o 3 grupos alcoxi.

Los reticuladores (ii) incluyen, por lo tanto, alquiltrialcóxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (MTM) y metiltriethoxisilano, tetraetoxisilano, tetraetoxisilano parcialmente condensado, alquenoiltrialcóxisilanos tales como viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano (iBTM). Otros silanos adecuados incluyen



en donde R⁵ es un grupo hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, grupos alquilo tales como hexilo, octilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo, y grupos aralquilo tales como bencilo y feniletilo, prefiriéndose los grupos alquilo de 6 a 20 átomos de carbono, R⁶ es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y la letra e es igual a 1, 2 o 3, también se pueden utilizar como agente de tratamiento para cargas.

La composición comprende además un catalizador de condensación (iv) que aumenta la velocidad a la que se cura la composición. El catalizador elegido para su inclusión en una composición selladora de silicona particular depende de la velocidad de curado requerida. Los catalizadores a base de titanato y/o circonato pueden comprender un compuesto según la fórmula general Ti [OR²²]₄ Zr[OR²²]₄, donde cada R²² puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarbonado alifático monovalente, primario, secundario o terciario que puede ser lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, el titanato puede contener grupos parcialmente insaturados. Sin embargo, los ejemplos preferidos de R²² incluyen, pero no están restringidos a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario y un grupo alquilo secundario ramificado tal como 2,4-dimetil-3-pentilo. Preferiblemente, cuando cada R²² es el mismo, R²² es un grupo alquilo secundario ramificado isopropilo o un grupo alquilo terciario, en particular, butilo terciario. Los ejemplos adecuados incluyen, a modo de ejemplo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-t-butilo, titanato de tetra-t-butoxi, titanato de tetraisopropoxi y titanato de diisopropoxidietilacetato. Alternativamente, el titanato puede estar quelado. La quelación puede ser con cualquier agente quelante adecuado, tal como un acetilacetato de alquilo tal como acetilacetato de metilo o de etilo. Alternativamente, el titanato puede ser monoalcoxilititanatos que tienen tres agentes quelantes tales como, por ejemplo, 2-propanolato, tris-isooctadecanoato titanato. El catalizador está presente en una cantidad molar que es al menos 50% de la cantidad molar de humedad (es decir, agua) presente acumulativamente en la Parte A y la Parte B de la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981. Típicamente, la gran mayoría de la humedad se originará en los rellenos hidratados.

Ingredientes opcionales

Promotor de la adhesión

Los promotores de la adhesión adecuados pueden comprender alcoxilanos de fórmula R¹⁴_hSi(OR¹⁵)_(4-h), donde el subíndice h es 1, 2 o 3, alternativamente h es 3. Cada R¹⁴ es independientemente un grupo organofuncional monovalente. R¹⁴ puede ser un grupo con función epoxi tal como glicidoxipropilo o (epoxiciclohexil)etilo, un grupo con función amino tal como aminoetilaminopropilo o aminopropilo, un metacriloxipropilo, un grupo con función mercapto tal como mercaptopropilo o un grupo orgánico insaturado. Cada R¹⁵ es independientemente un grupo hidrocarbonado saturado no sustituido de al menos 1 átomo de carbono. R¹⁵ puede tener 1 a 4 átomos de carbono, alternativamente 1 a 2 átomos de carbono. R¹⁵ se ejemplifica con metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Los ejemplos de promotores de la adhesión adecuados incluyen glicidoxipropiltrimetoxisilano y una combinación de glicidoxipropiltrimetoxisilano con un quelato de aluminio o quelato de circonio. Pueden encontrarse ejemplos de promotores de la adhesión en la patente de EE.UU. 4.087.585 y la patente de EE.UU. 5.194.649. La composición curable puede comprender, cuando está presente, 0,01% a 2% en peso, alternativamente 0,05 a 2% en peso, alternativamente 0,1 a 1% en peso de promotor de la adhesión en base al peso de la composición. Preferiblemente, la velocidad de hidrólisis del promotor de la adhesión debe ser más baja que la velocidad de hidrólisis del reticulador, para favorecer la difusión de la molécula hacia el sustrato en lugar de su incorporación en la red del producto.

Cargas adicionales

Pueden utilizarse cargas conductoras del calor y/o la electricidad, p.ej. cargas metálicas y cargas fundibles anhidras, o una combinación de las mismas. Pueden utilizarse metálicas. Tales cargas incluyen partículas de metales y partículas de metales que tienen capas en las superficies de las partículas. Estas capas pueden ser, por ejemplo, capas de nitruro metálico o capas de óxido metálico en las superficies de las partículas. Las cargas metálicas adecuadas se ejemplifican con partículas de metales seleccionados del grupo que consiste en aluminio, cobre, oro, níquel, estaño, plata y combinaciones de los mismos, y alternativamente aluminio. Las cargas metálicas adecuadas se ejemplifican adicionalmente con partículas de los metales enumerados anteriormente que tienen capas en sus superficies seleccionadas del grupo que consiste en nitruro de aluminio, óxido de aluminio, óxido de cobre, óxido de níquel, óxido de plata y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la carga metálica puede comprender partículas de aluminio que tienen capas de óxido de aluminio en sus superficies.

Las cargas fundibles pueden comprender Bi, Ga, In, Sn o una aleación de las mismas. La carga fundible puede comprender opcionalmente además Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn, o una combinación de los mismos. Los ejemplos de cargas fundibles adecuadas incluyen Ga, aleaciones In-Bi-Sn, aleaciones Sn-In-Zn, aleaciones Sn-In-Ag, aleaciones Sn-Ag-Bi, aleaciones Sn-Bi-Cu-Ag, aleaciones Sn-Ag-Cu-Sb, aleaciones Sn-Ag-Cu, aleaciones Sn-Ag, aleaciones Sn-Ag-Cu-Zn y combinaciones de las mismas. La carga fundible puede tener un punto de fusión que varía de 50°C a 250°C, alternativamente de 150°C a 225°C. La carga fundible puede ser una aleación eutéctica, una aleación no eutéctica o un metal puro. Las cargas fundibles están disponibles en el mercado.

La carga conductora del calor puede ser una sola carga conductora del calor o una combinación de dos o más cargas conductoras del calor que difieren en al menos una propiedad, tal como la forma de la partícula, el tamaño medio de partícula, la distribución del tamaño de partícula y el tipo de carga. En algunas realizaciones, pueden utilizarse combinaciones de cargas metálicas e inorgánicas, tales como una combinación de cargas de aluminio y óxido de aluminio; una combinación de cargas de aluminio y óxido de cinc; o una combinación de cargas de aluminio, óxido de aluminio y óxido de cinc. En otras realizaciones, puede ser deseable combinar una primera carga conductora que tenga un tamaño medio de partícula más grande con una segunda carga conductora que tenga un tamaño medio de partícula más pequeño en una proporción que cumpla con la curva de distribución teórica del empaquetamiento más estrecho. Un ejemplo sería mezclar dos preparaciones de óxido de aluminio con diferentes tamaños medios de partícula. En otras realizaciones, pueden utilizarse diferentes materiales de carga conductores del calor diferentes con tamaños diferentes, por ejemplo, una combinación de un óxido de aluminio que tiene un tamaño medio de partícula más grande con un óxido de cinc que tiene un tamaño medio de partícula más pequeño. Alternativamente, puede ser deseable utilizar combinaciones de cargas metálicas, tales como un primer aluminio que tiene un tamaño medio de partícula más grande y un segundo aluminio que tiene un tamaño medio de partícula más pequeño. El uso de una primera carga que tiene un tamaño medio de partícula más grande y una segunda carga que tiene un tamaño medio de partícula más pequeño que la primera carga puede mejorar la eficacia de empaquetamiento, puede reducir la viscosidad y puede mejorar la transferencia de calor.

La forma de las partículas de la carga conductora del calor no está restringida específicamente, sin embargo, las partículas redondeadas o esféricas pueden evitar un aumento de la viscosidad a un nivel indeseable tras una alta carga de la carga conductora del calor en la composición. El tamaño medio de partícula de la carga conductora del calor dependerá de varios factores, que incluyen el tipo de carga conductora del calor seleccionada y la cantidad exacta añadida a la composición curable, así como el grosor de la línea de unión del dispositivo en el que se utilizará el producto curado de la composición. En algunos casos particulares, la carga conductora del calor puede tener un tamaño medio de partícula que varía de 0,1 micrómetros a 80 micrómetros, alternativamente de 0,1 micrómetros a 50 micrómetros, y alternativamente de 0,1 micrómetros a 10 micrómetros. Las cargas opcionales adicionales también pueden tratarse con agentes de tratamiento como se describió anteriormente si surge la necesidad.

Otros aditivos opcionales incluyen un tensioactivo, un agente de flujo, un aceptor de ácido y/o aditivos anticorrosión, y una combinación de los mismos.

Los tensioactivos adecuados incluyen poliéteres de silicona, polímeros de óxido de etileno, polímeros de óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, otros tensioactivos no iónicos y combinaciones de los mismos. La composición puede comprender hasta 0,05% del tensioactivo en base al peso de la composición.

Agente de flujo

La composición puede comprender hasta 2% de un agente de flujo en base al peso de la composición. Pueden utilizarse como agentes de flujo moléculas que contienen grupos funcionales químicamente activos tales como ácido carboxílico y aminas. Tales agentes de flujo pueden incluir ácidos alifáticos tales como ácido succínico, ácido abiético, ácido oleico y ácido adípico; ácidos aromáticos tales como ácidos benzoicos; aminas alifáticas y sus derivados, tales como trietanolamina, sales hidrocioruro de aminas y sales hidrobromuro de aminas. Los agentes de flujo son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado.

Aceptor de ácidos

Los aceptores de ácidos adecuados incluyen óxido de magnesio, óxido de calcio y combinaciones de los mismos. La composición puede comprender hasta 2% de aceptor de ácidos en base al peso de la composición, si es apropiado.

Aditivos anticorrosión, tales como compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno/azufre que contienen una estructura de triazol, una estructura de tiadiazol, una estructura de benzotriazol, una estructura de mercaptotiozol, una estructura de mercaptobenzotiazol o una estructura de bencimidazol.

Como se indicó anteriormente, la composición curable por condensación se almacena de una manera de partes múltiples, típicamente en dos partes, y el polímero (i), el reticulador (ii) y el catalizador (iv) no se almacenan todos juntos en la misma parte. Además, la carga hidratada (iii) y el catalizador (iv) se mantienen típicamente separados, mezclándose la carga (iii) con el polímero (i). Las dos partes de la composición se pueden mezclar utilizando cualquier equipo de mezcla de dos partes estándar apropiado con un mezclador dinámico o estático, y la mezcla resultante se dispensa opcionalmente desde el mismo para su uso en la aplicación para la que está destinada. La composición de dos partes podría, por ejemplo, comprender una cualquiera de las siguientes alternativas:

- 1) almacenada en dos partes, Parte A que tiene el polímero (i) y el reticulador (ii) y Parte B que tiene el polímero (i) y el catalizador (iii); o
- 2) almacenada en dos partes, Parte A que tiene el polímero (i) y el catalizador (iv) y Parte B que tiene el reticulador (ii) o
- 3) almacenada en dos partes, Parte A que tiene un primer polímero (i) y el reticulador (ii) y Parte B que tiene un

segundo polímero (i) y el catalizador (iv) o

- 4) almacenada en dos partes, Parte A que contiene el polímero (i) y parte B que contiene el reticulador (ii) y el catalizador (iv). Típicamente, la carga (iii) se almacena en la parte que no contiene el catalizador.

5 La composición puede almacenarse alternativamente en 3 o más partes si surge la necesidad. Generalmente se añaden aditivos adicionales en la Parte A. Aunque se prevé que la gran mayoría, si no toda la humedad de la composición estará en la carga hidratada, en caso de que cualquier otro ingrediente, incluidos los ingredientes opcionales, contenga humedad (agua) en cualquier forma, la cantidad de catalizador se determinará en base al contenido de humedad total de todas las fuentes, que es el valor determinado mediante ISO 787-2:1981.

10 También se proporciona en la presente memoria un método para fabricar un elastómero o material de gel como se describió anteriormente en la presente memoria mediante el cual las dos partes de la composición mencionadas anteriormente se mezclan y curan. Después de mezclar en una realización, la composición de elastómero o gel curable por condensación puede aplicarse sobre un sustrato utilizando un dispensador adecuado tal como, por ejemplo, revestidores de cortina, dispositivos de pulverización, revestidores de boquilla, revestidores de inmersión, revestidores de extrusión, revestidores de cuchilla y revestidores de criba, que tras la formación del elastómero o gel proporciona un revestimiento sobre dicho sustrato.

Los geles o elastómeros de acuerdo con lo anterior pueden utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones, que incluyen, a modo de ejemplo, como encapsulante/recubridor en un artículo electrónico.

20 El artículo puede ser un artículo electrónico de energía, p.ej. un componente electrónico con una composición de material dispuesta sobre el mismo de manera que el material curado encapsule, parcial o completamente, el componente electrónico. Alternativamente, el artículo electrónico puede ser un circuito integrado (IC) o un sistema de diodos emisores de luz (LED), o puede ser una placa de circuito impreso (PCB).

25 El material de silicona descrito anteriormente en la presente memoria está diseñado para su uso en aplicaciones ópticas y aplicaciones electrónicas, incluyendo aplicaciones tanto de microelectrónica como macroelectrónica, así como aplicaciones de optoelectrónica y aplicaciones de electrónica conductoras del calor, tales como la fabricación de adhesivos conductores del calor. Además, el material de silicona de la presente invención puede ser transparente y, por lo tanto, es potencialmente adecuado para su uso en elementos semiconductores emisores de luz tales como LED.

30 Los adhesivos de silicona curados preparados a partir de tal composición de silicona curable pueden adherirse a diversos sustratos, tales como componentes y/o piezas eléctricas o electrónicas, sobre todo sustratos metálicos tales como oro, plata, aluminio, cobre y níquel sin electrodos; así como sustratos poliméricos como FR4, Nylon, policarbonato, Lucite (que es poli(metacrilato de metilo), PMMA), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y polímeros de cristal líquido como Xydar®, disponible en Solvay Chemicals, Houston, Tex. 77098 EE. UU.

35 Los componentes y/o piezas eléctricas o electrónicas pueden llenarse con el material de silicona mediante cualquier método apropiado, por ejemplo, poniendo en contacto la parte de la pieza eléctrica o electrónica que se va a proteger con el material de silicona, y luego curando esta composición mediante curado por condensación, es decir, dejarlo reposar a temperatura ambiente.

40 Puede sellarse cualquier pieza eléctrica o electrónica adecuada con el material de silicona descrito anteriormente, pero debido a que el material de silicona de la presente invención puede suprimir la aparición de burbujas de aire y grietas y exhibe una buena unión a piezas eléctricas o electrónicas incluso en condiciones de alta temperatura, puede utilizarse ventajosamente en dispositivos de energía utilizados en condiciones de alta temperatura, particularmente dispositivos de energía tales como un control de motor, un control de motor para transporte, un sistema de generación de energía o un sistema de transporte espacial.

45 Además, debido a que el material de silicona de la presente invención tiene un cierto grado de resistencia al frío además de la resistencia al calor exigida en un chip semiconductor de Si-C (por ejemplo, resistencia al calor de 180°C o superior). El artículo electrónico puede ser un módulo de energía, p.ej. uno o más de los dispositivos mencionados anteriormente para convertidores de energía, inversores, amplificadores, controles de tracción, controles de motores industriales, sistemas de distribución y transporte de energía, especialmente en dispositivos de energía que exigen la capacidad de soportar fuertes diferencias de temperatura y pueden mejorar la durabilidad y confiabilidad de tales dispositivos de energía.

50 Los ejemplos de tales dispositivos de energía que exigen resistencia al calor y resistencia al frío incluyen controles de motores utilizados en regiones frías, como controles de inversores de uso general, controles de servomotores, herramientas mecánicas o elevadores, vehículos eléctricos, automóviles híbridos o controles de motores para transporte ferroviario utilizado en regiones frías, sistemas de generación de energía utilizados en regiones frías, tales como generadores de energía solar, eólica o de celdas de combustible, sistemas de transporte espacial utilizados en el espacio, y similares. Nótese que "regiones frías" indica regiones donde la temperatura cae por debajo de 0°C.

55 Además, el material de silicona también es eficaz en el sellado de piezas eléctricas o electrónicas que tienen una estructura en la que el espacio entre electrodos, entre elementos eléctricos o entre un elemento eléctrico y el paquete

en la parte eléctrica o electrónica es estrecho, o que tiene una estructura en la que estas estructuras no pueden seguir la expansión y contracción del material de silicona. Por ejemplo, puede utilizarse en circuitos eléctricos o módulos en los que están montados elementos eléctricos tales como elementos semiconductores, condensadores y resistencias, es decir, diversos sensores tales como sensores de presión, que generalmente se sellan o rellenan con material de silicona, y encendedores de automóviles, reguladores y similares.

El componente electrónico puede definirse como un chip, tal como un chip de silicio o un chip de carburo de silicio, uno o más cables, uno o más sensores, uno o más electrodos, circuitos integrados (IC), p.ej. ICs híbridos, dispositivos de energía, transistor bipolar de puerta aislada (IGBT), un rectificador como un diodo Schottky, un diodo PiN, un rectificador combinado PiN/Schottky (MPS) y un diodo de barrera de unión, un transistor de unión bipolar (BJT), un tiristor, un transistor de efecto de campo de óxido metálico (MOSFET), un transistor de alta movilidad de electrones (HEMT), un transistor de inducción estática (SIT), un transistor de potencia y similares.

El artículo electrónico puede incluir el componente electrónico y una primera capa. La primera capa no está limitada particularmente, y puede ser un semiconductor, un dieléctrico, metal, plástico, malla de fibra de carbono, lámina metálica, una lámina metálica perforada (malla), una película de plástico con o sin relleno (tal como una lámina de poliamida, una lámina de poliimida, lámina de poli(naftalato de etileno), una lámina de poliéster de poli(tereftalato de etileno), una lámina de polisulfona, una lámina de poliéterimida o una lámina de poli(sulfuro de fenileno), o un sustrato tejido o no tejido (tales como tela de fibra de vidrio, malla de fibra de vidrio o papel de aramida). Alternativamente, la primera capa puede definirse adicionalmente como una película semiconductor y/o dieléctrica.

El material de silicona puede estar emparedado entre el componente electrónico y la primera capa, y/o puede estar dispuesto sobre y en contacto directo con la primera capa, y/o sobre y en contacto directo con el componente electrónico. Si el material de silicona está dispuesto sobre y en contacto directo con la primera capa, el material de silicona aún puede estar dispuesto sobre el componente electrónico, pero puede incluir una o más capas o estructuras entre el material de silicona y el componente electrónico.

La descripción también proporciona un método para formar el artículo electrónico mencionado anteriormente. El método puede incluir una o más de las etapas mencionadas anteriormente para formar el elastómero o gel, la etapa de proporcionar el elastómero o gel y/o la etapa de proporcionar el componente electrónico. Típicamente, el método incluye las composiciones curables descritas anteriormente en la presente memoria en un componente electrónico y curar la composición para formar un elastómero o gel en el componente electrónico bajo la condición suficiente para formar el elastómero o gel sin dañar el componente. El elastómero o gel puede formarse en el componente electrónico. Alternativamente, el elastómero o el gel pueden formarse separados del componente electrónico y disponerse posteriormente sobre el componente electrónico.

Alternativamente, el elastómero o gel de silicona puede utilizarse en composiciones adhesivas para uso como la capa que se enfrenta a la piel de un dispositivo médico o apósito para heridas. Además de la composición de elastómero de silicona o gel adhesivo, el dispositivo médico o apósito para heridas contiene un sustrato absorbente o poroso. El sustrato absorbente puede ser cualquier material conocido por los expertos en la técnica capaz de absorber al menos parcialmente el exudado de una herida. Los sustratos absorbentes incluyen, entre otros, los siguientes materiales: espumas (p.ej., espumas de poliuretano y/o polímeros), esponjas sintéticas, esponjas naturales, sedas, queratinas (p.ej., lana y/o pelo de camello), fibras celulósicas (p.ej., fibras de pulpa de madera, fibras de algodón, fibras de cáñamo, fibras de yute y/o fibras de lino), rayón, acetatos, acrílicos, ésteres de celulosa, modacrílicos, polímeros, polímeros superabsorbentes (p.ej., polímeros capaces de absorber aproximadamente 10 veces su peso o más), poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poli(alcoholes vinílicos) y/u otros materiales. También pueden utilizarse combinaciones de uno o más de los materiales enumerados anteriormente como sustrato absorbente o poroso.

El elastómero o gel de silicona descrito anteriormente en la presente memoria puede incorporarse en composiciones adhesivas para uso como la capa que se enfrenta a la piel en diversas aplicaciones donde se desean materiales adhesivos que se enfrentan a la piel adecuados, p.ej. en ropa deportiva tal como pantalones cortos para ciclismo y productos de higiene femenina.

Otras aplicaciones incluyen la fabricación de cintas adhesivas de silicona (p.ej. no tejido/tela de poliuretano con elastómero o gel de silicona sobre ella), láminas de elastómero o gel (p.ej. película de poliuretano con elastómero o gel sobre ella), apósitos para heridas (p.ej. película de poliuretano o espuma de poliuretano con elastómero o gel sobre ella), vendajes, tiras adhesivas, paños quirúrgicos (p.ej., polietileno con gel sobre él), parches tópicos o transdérmicos, parches de fragancia/cosméticos y similares. Como la mayoría de los elastómeros o geles preparados curando las composiciones descritas en esta invención son visualmente transparentes, estos materiales pueden utilizarse para sellar, pegar o proteger materiales en dispositivos ópticos o para cualquier otro propósito relacionado con su transparencia. Otras aplicaciones potenciales adicionales incluyen protección para diodos emisores de luz, geles o elastómeros para implantes y prótesis, suelas de zapatos, elastómeros para aplicaciones de liberación de fármacos, y en la industria de los neumáticos como material antipinchazos o un neumático de caucho autosellante. Un neumático de caucho autosellante con una banda de sellado unida de manera adherente en la dirección circunferencial en el lado interno del neumático, radialmente dentro de la banda de rodadura, con el elastómero o gel descrito anteriormente aplicado en un material portador. La invención también se refiere a un método para producir un neumático autosellante utilizando una banda de sellado con un sellador aplicado sobre un material de soporte, banda de sellado que se

introduce en el neumático y se aplica sobre la superficie de la pared interior del neumático, que se extiende entre las regiones del hombro.

Ejemplos

5 La sílice de pirólisis utilizada en los Ejemplos fue un producto comercial suministrado por Cabot Corporation como Cabot® LM150, que contiene un máximo de 0,5% de humedad según ISO 787-2:1981 (hoja de datos).

El promotor de la adhesión 1 fue una mezcla de 53,5% de metiltrimetoxisilano, 27,4% de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y 21,8% de 3-aminopropiltriethoxisilano precondensado.

El promotor de la adhesión 2 fue 3-aminopropiltriethoxisilano.

10 Todas las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII con una placa de cono a 23°C, a menos que se indique lo contrario.

15 El polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 22.000 g/mol. El polímero de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 56.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-51 a 0,5 rpm) tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol.

Se pegaron piezas de vidrio que tenían 70x12x4 mm³ con las formulaciones del producto para producir piezas en H de dimensiones de junta 50x12x12 mm³. El producto se dejó curar durante 7 días a 23°C con una humedad relativa de 50%. Se probaron 3 piezas en H por formulación en el tensiómetro Zwick a una velocidad de 5,5 mm/min, y el promedio de estas tres pruebas se reporta en este documento.

20 Los términos "silanol", "hidroxisililo", "SiOH" e hidroxilo unido a silicio pueden usarse indistintamente en el alcance de la presente invención, para indicar un grupo terminal de sililo curable por condensación de un polímero, que tiene al menos un grupo con función hidroxilo.

Los términos "alcoxi", "SiOR" pueden usarse indistintamente en el alcance de la presente invención, para indicar un grupo terminal de sililo curable por condensación de un polímero, que tiene al menos un grupo funcional hidrolizable.

25 Los términos "relación SiOH/SiOR" y "relación grupos silanol/alcoxi" también pueden usarse indistintamente, en el alcance de la presente invención.

La sílice de pirólisis es Cabot LM150. Su contenido de humedad es aproximadamente 0,78% en peso de la composición combinada total, determinado por ISO 787-2:1981.

Preparación del agente de curado 1

30 379,15 g de polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidroxisililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) y 18,96 g de sílice de pirólisis se mezclaron en dos ocasiones durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Posteriormente, se añadieron 1,90 g de titanato de tetra-n-butoxilo a la mezcla y la composición completa se mezcló en tres ocasiones durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

35 Preparación del agente de curado 2

379,15 g de polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidroxisililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) y 18,96 g de sílice de pirólisis se mezclaron en dos ocasiones durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Posteriormente, se añadieron 0,88 g de titanato de tetra-n-butoxilo a la mezcla y la composición completa se mezcló en tres ocasiones durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Preparación del agente de curado 3 (comparativo)

45 379,15 g de polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidroxisililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) y 18,96 g de sílice de pirólisis se mezclaron en dos ocasiones durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Posteriormente, se añadieron 3,82 g de titanato de tetra-n-butoxilo y se mezclaron durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. El material formó un gel, que no puede utilizarse como agente de curado. Esto se debe a que la proporción de catalizador a contenido de humedad da como resultado que el titanato se hidrolice, perdiendo su actividad catalítica y gelificándose con el polímero. Por lo tanto, el Agente de curado 3 no funcionará como agente de curado.

50

ES 2 802 776 T3

Ejemplo 1

Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,095 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

5 Ejemplo 2

Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,190 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

Ejemplo 3

10 Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,284 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

Ejemplo 4

15 Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,379 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

Ejemplo 5

20 Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,484 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

Ejemplo 6

Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 0,948 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

25 Ejemplo 7

Se mezclan 50 g del agente de curado 1 con 1,896 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con la ayuda de un mezclador dental durante 30 segundos a 3.200 rpm. El material se vertió en una copa de aluminio de 50 ml y se dejó curar a 23°C y 50% de humedad relativa.

Ejemplos comparativos 1 a 7

30 Se emprendieron una serie de ejemplos comparativos. Eran idénticos a los ejemplos 1 a 7 anteriores, excepto que el Agente de curado 1 se reemplazó por el Agente de curado 2. Se encontró que las composiciones generadas que contenían el Agente de curado 2 descrito anteriormente no se curaron. El contenido molar del catalizador de titanato en esta formulación es inferior al 50% del contenido molar de humedad.

35 En la Tabla 1 a continuación, se analizaron las propiedades físicas de los productos curados de los ejemplos 1 a 7. Se utiliza un analizador de textura TA XT plus de Stable Micro Systems para controlar la dureza (fuerza) del gel o elastómero curándose o curado. La sonda utilizada es un cilindro de policarbonato terminado por un extremo esférico. El diámetro de la sonda y la esfera es 1,27 cm (1/2 pulgada). Se utiliza un programa para volver a iniciar. La velocidad previa al ensayo fue de 5 mm/s y la fuerza de disparo fue 0,1 g (no se mide hasta que la fuerza de disparo es 0,1 g). La velocidad de ensayo utilizada fue de 1 mm/s. La sonda se insertó a una distancia de 5 mm en el material curado y luego se retiró a una distancia donde no se mide una fuerza significativa, es decir, mide la fuerza necesaria en g para bajar 5 mm dentro de la muestra de material que se está ensayando y luego, de manera similar, cuando la sonda ha penetrado la muestra en 5 mm vuelve a su posición inicial y se mide la fuerza necesaria para volver a la posición inicial. El último valor es típicamente cero como material duro (fuerza negativa = pegajosidad), el sistema puede medir por tanto la dureza y la pegajosidad. La fuerza positiva máxima se mide y se reporta aquí.

45 La apariencia se determinó tocando suavemente la superficie con el dedo. Si el material era fácil de deformar con el dedo, se reportó como un gel. Si no, se reportó como un elastómero.

Tabla 1:

	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5	Ej 6	Ej 7 -
Fuerza después de 3 h	11	21	51	64	158	124	57
Fuerza después de 24 h	17	36	172	600	923	834	217
Fuerza después de 48 h	15	38	156	662	1.173	1.307	310
Fuerza después de 7 días	21	51	219	805	1.347	2.858	2.604
Apariencia después de 7 días	Gel	Gel	Gel	Elastómero	Elastómero	Elastómero	Elastómero
Dureza por ASTM 2240-E5 (2010) Tipo A	0	0	0	0	1	15	17

5 Puede verse que los ejemplos 1 a 6 son materiales de curado rápido, que exhiben un curado en masa después de unas pocas horas. El ejemplo 7 muestra un curado por piel en el momento temprano del curado, es decir, solo se cura la superficie, no la masa del material. Sin embargo, la curación en masa se logra más tarde, entre 48 h y 7 días. Se considera que el Ejemplo 7 se está curando como un curado por difusión de titanato de una parte estándar, mientras que otros ejemplos se están curando como sistemas de condensación de dos partes de curado en masa estándar. Los ejemplos 1 a 7 tienen un contenido molar de catalizador de titanato en esta formulación superior al 50% del contenido molar de humedad, en oposición a sus respectivos ejemplos comparativos.

10 Ejemplos comparativos 8 y 9. según la solicitud de patente internacional WO 2013100175

Ejemplo comparativo 8

Este ejemplo comparativo se deriva del Ejemplo 1 de la solicitud de patente internacional WO 2013100175, que describe formulaciones de dos partes donde se utiliza estaño como catalizador.

Parte A

15 Se mezclaron 51,9 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 4.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) con 25,95 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 51,9 g de polvo de cuarzo Sikron SF600 y se mezcló durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,26 g de agua desionizada a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

Se mezclaron 10,4 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con 0,26 g de dineodecanoato de dimetilestaño.

25 Mezcla de la parte A y la parte B

Se mezclaron 130 g de la parte A con 2,7 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

Ejemplo comparativo 9:

30 Este ejemplo comparativo está utilizando la formulación del ejemplo comparativo 8, reemplazando el catalizador de estaño por catalizador de titanato.

35 Se mezclaron 51,9 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 4.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) con 25,95 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 51,9 g de polvo de cuarzo Sikron SF600 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,26 g de agua desionizada a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

Se mezclaron 10,4 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con 0,26 g de titanato de tetra-n-butilo.

Mezcla de la parte A y la parte B

5 Se mezclaron 130 g de la parte A con 2,7 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

La Tabla 2a es una tabulación de la composición utilizada para representar el tipo de formulación recomendada en la solicitud de patente internacional WO2013100175. Los resultados indican claramente que la composición que utiliza titanato como catalizador no se cura.

Tabla 2a

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Ingredientes	Partes (en peso)	Partes (en peso)
Parte A		
Polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo 4.000 mPa.s	40	40
Polimetilsiloxano terminado en trimetilsililo 100 mPa.s	20	20
Polvo de cuarzo Sikron SF600	40	40
Agua	0,2	0,2
Parte B		
1,6-bis (trimetoxisilil)hexano	2	2
Dineodecanoato de dimetilestaño	0,05	
Titanato de tetra-n-butilo		0.05
SiOH/Si-alcoxi	0,0729	0,0729
Relación de mezcla A:B (peso)	48,9	48,9

10

Todos los siguientes ensayos de resistencia a la tracción y alargamiento se realizaron de acuerdo con ASTM D412-98a después del curado en las condiciones indicadas.

Tabla 2b

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Curado por piel	7 h	no curado
Dureza por ASTM D2240 shore A después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa	29	no curado
Resistencia a la tracción después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (MPa)	0,21	no curado
Alargamiento a la rotura después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (%)	26	no curado
Modo de fallo después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa, % de fallo cohesivo	66	no curado

Los resultados muestran inequívocamente que a pesar de la enseñanza de la solicitud de patente internacional WO2013100175 de que un catalizador de titanato puede utilizarse como alternativa al catalizador de estaño, el ejemplo comparativo 9 muestra inequívocamente que la sustitución de un catalizador de estaño por un catalizador de titanato no es adecuada, ya que conduce a un producto que no se cura. El contenido de humedad en Sikron SF600 es de alrededor de 0,24% en peso determinado por ISO 787-2:1981. 40 partes de sikron contienen 0,0053 partes en moles de agua. Además, se añaden 0,2 partes en peso de agua, lo que equivale a 0,011 partes molares en la formulación, lo que hace un total de 0,0163 moles de agua. 0,04 partes en peso de titanato de tetra-n-butilo es equivalente a 0,0000588 partes molares de catalizador, que está significativamente por debajo del 50% de la porción molar de agua presente en la formulación prescrita en la descripción actual.

Los ejemplos comparativos 10 y 11 usan formulaciones recomendadas en las solicitudes de patente internacionales WO2007117551 y WO2007117552

Ejemplo comparativo 10

Este ejemplo comparativo se deriva del Ejemplo 3 de las solicitudes de patente internacionales WO2007117551 y WO2007117552, que describen formulaciones de dos partes basadas en un catalizador de estaño.

Parte A. Se mezclaron 82,53 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 13.500 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 5 rpm) con 23,28 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibe una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 23,28 g de Evonik Aerosil R8200 en adiciones por etapas y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,91 g de Evonik polyvest OC 800s a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

Se mezclaron 24 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo con una viscosidad a 23°C de aproximadamente 12.500 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 5 rpm) con 5,195 g de Evonik Aerosil R974 en adiciones por etapas durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 8,66 g de aminoetilaminopropiltrimetoxisilano y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 5,022 g de ortosilicato de tetra-n-propilo y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,411 g de dineodecanoato de dimetilestaño a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Mezcla de la parte A y la parte B

Se mezclaron 130 g de la parte A con 13 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

Ejemplo comparativo 11

Este ejemplo comparativo está utilizando la formulación del ejemplo comparativo 10, reemplazando el catalizador de estaño por un catalizador de titanato.

Parte A

Se mezclaron 82,53 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 13.500 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 5 rpm) con 23,28 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 23,28 g de Evonik Aerosil R8200 en adiciones por etapas y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,91 g de Evonik polyvest OC 800s a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

Se mezclaron 24 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 12.500 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 5 rpm) con 5,195 g de Evonik Aerosil R974 en adiciones por etapas durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 8,66 g de aminoetilaminopropiltrimetoxisilano y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 5,022 g de ortosilicato de tetra-n-propilo y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,411 g de titanato de tetra-n-butilo a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

rpm en un mezclador rápido.

Mezcla de la parte A y la parte B

Se mezclaron 130 g de la parte A con 13 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

5 Tabla 2a: Formulaciones de las solicitudes de patente internacionales WO2007117551 y WO2007117552

	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
Ingredientes	Partes (en peso)	Partes (en peso)
Parte A		
Polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo 13.500 mPa.s	63,8	63,8
Polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo 100 mPa.s	18	18
Aerosil R8200	18	18
Aditivo reológico polyvest OP 800s	0,7	0,7
Parte B		
Polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo 12.500 mPa.s	55,45	55,45
Aerosil R974	12	12
Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano	20	20
Ortosilicato de tetra-n-propilo	11,6	11,6
Dineodecanoato de dimetilestaño	0,95	
Titanato de tetra-n-butilo		0,95
SiOH/SiOR	0,0706	0,0706
Relación de mezcla A:B (peso)	10,0	10,0

La Tabla 2b resulta utilizando formulaciones tomadas de las solicitudes de patentes internacionales WO2007117551 y WO2007117552. Todos los siguientes ensayos de resistencia a la tracción y alargamiento se emprendieron de acuerdo con ASTM D412-98a después del curado en las condiciones indicadas.

10 Tabla 2b

	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
Curado por piel	50 min	1 h 45
Dureza por ASTM D2240 shore A después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa	21 (curado en masa)	1 (curado por piel)
Resistencia a la tracción después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (MPa)	0,31	0,03 (no curado por dentro)
Alargamiento a la rotura después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (%)	74	8 (no curado por dentro)
Modo de fallo después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa, % de fallo cohesivo	0	0 (no curado por dentro)

Aquí, de nuevo, a pesar de la enseñanza de las solicitudes de patente internacionales WO2007117551 y WO2007117552 de que un catalizador de estaño puede ser reemplazado por un catalizador de titanato, los ejemplos comparativos 10 y 11 indican que el mero reemplazo de un catalizador de estaño por un catalizador a base de titanato simplemente conduce a un material que se cura solo en la superficie, pero no en la masa del producto, lo que está ocurriendo en las presentes composiciones. Se encontró que el contenido de humedad de Aerosil R8200 y Aerosil R974 fue de alrededor de 0,32 y 0,29% en peso, determinado por ISO 787-2:1981. Hay 18 partes en peso de Aerosil R8200 y 1,2 partes en peso de Aerosil R974, lo que representa aproximadamente 0,00339 partes molares de humedad en la formulación mixta. Hay 0,095 partes en peso de titanato, lo que representa aproximadamente 0,000279 partes molares de catalizador en la formulación mixta, lo que está muy por debajo del 50% de la parte molar de agua presente en la formulación prescrita en la descripción actual.

Ejemplos comparativos 12 y 13

Los ejemplos comparativos 12 y 13 buscan mostrar que la solicitud de patente internacional WO2015091396 no permite el uso de catalizadores de titanio en tales formulaciones de 2 partes, a pesar de las discusiones en contrario.

Ejemplo comparativo 12

Este ejemplo comparativo se deriva del ejemplo 2 de la solicitud de patente internacional WO2015091396, que describe formulaciones de dos partes, donde todos los ejemplos están basados en catalizador de estaño.

Parte A

Se mezclaron 67,6 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 50.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-51 a 0,5 rpm) con 4,55 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 3,25 g de polvo de cuarzo Sikron SF600 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 39 g de carbonato de calcio molido tratado con estearato y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego, se añadieron 6,50 g de sílice de pirólisis Cabot LM150 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 9,1 g de negro de humo Sid Richardson SR511 a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

Se mezclaron 12,4 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con aminoetilaminopropiltrimetoxisilano durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 8,0 g de polidimetilsiloxano terminado en vinildimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 3,2 g de ortosilicato de tetraetilo y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 2,2 g de sílice de pirólisis Cabot LM150 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego, se añadieron 8,8 g de negro de humo Sid Richardson SR511 en adiciones por etapas en la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,40 g de dineodecanoato de dimetilestaño a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Mezcla de la parte A y la parte B

Se mezclaron 130 g de la parte A con 10 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

Ejemplo comparativo 13

Este ejemplo comparativo está utilizando la formulación del ejemplo comparativo 12, reemplazando el catalizador de estaño por un catalizador de titanato.

Parte A

Se mezclaron 67,6 g de polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 50.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-51 a 0,5 rpm) con 4,55 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 100 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 3,25 g de polvo de cuarzo Sikron SF600 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 39 g de carbonato de calcio molido tratado con estearato y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego, se añadieron 6,50 g de sílice de pirólisis Cabot LM150 y se

mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 9,1 g de negro de humo Sid Richardson SR511 a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.

Parte B

- 5 Se mezclaron 12,4 g de 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano con aminoetilaminopropiltrimetoxisilano durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 8,0 g de polidimetilsiloxano terminado en vinildimetilsililo que exhibía una viscosidad a 23°C de aproximadamente 2.000 mPa.s (viscosímetro de placa de cono Brookfield RV Dill utilizando una placa de cono CP-52 a 20 rpm) y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 3,2 g de ortosilicato de tetraetilo y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego se añadieron 2,2 g de sílice de pirólisis Cabot LM150 y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Luego, se añadieron 8,8 g de negro de humo Sid Richardson SR511 en adiciones por etapas en la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido. Finalmente, se añadieron 0,40 g de titanato de tetra-n-butilo a la mezcla y se mezclaron durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido.
- 10
- 15 Mezcla de la parte A y la parte B
- Se mezclaron 130 g de la parte A con 10 g de la parte B durante un período de 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador rápido 4 veces.

Tabla 3a: Formulaciones de la solicitud de patente internacional WO2015091396

	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
Ingredientes	Partes (en peso)	Partes (en peso)
Parte A		
Polidimetilsiloxano terminado en hidroxidimetilsililo 50.000 mPa.s	52	52
Polimetilsiloxano terminado en trimetilsililo 100 mPa.s	3,5	3,5
Polvo de cuarzo Sikron SF600	2,5	2,5
Carbonato de calcio molido (Mickhaert)	30	30
Sílice de pirólisis (LM150)	5	5
Negro de humo SR511	7	7
Parte B		
1,6-bis (trimetoxisilil)hexano	31	31
Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano	12,5	12,5
Polidimetilsiloxano terminado en vinildimetilsililo 2.000 mPa.s	20	20
Ortosilicato de tetraetilo	8	8
Sílice de pirólisis (LM150)	5,5	5,5
Negro de humo SR511	22	22
Dineodecanoato de dimetilestaño	1	
Titanato de tetra-n-butilo		1
Relación de mezcla A:B (peso)	13,0	13,0

Todos los siguientes ensayos de resistencia a la tracción y alargamiento se emprendieron de acuerdo con ASTM D412-98a después de un curado en las condiciones indicadas.

Tabla 3b Resultados

	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
Curado por piel	10	25
Dureza por ASTM D2240 - 15 shore A después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa	48 (curado en masa)	1 (curado por piel)
Resistencia a la tracción después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (MPa)	0,7 (curado en masa)	0,03 (curado por piel)
Alargamiento a la rotura después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa (%)	39 (curado en masa)	13 (curado por piel)
Modo de fallo después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa, % de fallo cohesivo	92 (curado en masa)	0 (curado por piel)

- 5 A pesar de la enseñanza de la solicitud de patente internacional WO2015091396 de que puede utilizarse un catalizador de titanato como alternativa al catalizador de estaño, los Ejemplos comparativos 12 y 13 indican que dicho reemplazo no proporciona un producto satisfactorio, ya que conduce a un material que se cura solo en la superficie, pero no en la masa del producto. El contenido de humedad en Cabot LM 150 es de aproximadamente un 0,78% en peso, determinado por ISO 787-2:1981. El contenido de humedad en el carbonato de calcio molido (Mickhaert) es de aproximadamente 0,27% en peso, determinado por ISO 787-2:1981. Hay 5,42 partes en peso de Cabot LM 150 y 30 partes en peso de carbonato de calcio molido, lo que representa aproximadamente 0,00685 partes molares de humedad en la formulación mixta. Hay 0,077 partes en peso de titanato, lo que representa aproximadamente 0,000226 partes molares de catalizador en la formulación mixta, lo que, de nuevo, está muy por debajo del 50% de la parte molar de agua presente en la formulación prescrita en la descripción actual.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de elastómero o gel curable por condensación de partes múltiples basada en catalizadores de curado de titanato/circonato, que comprende
- 5 (i) al menos un polímero terminado en sililo curable por condensación que tiene al menos uno, típicamente al menos 2 grupos con función hidroxilo por molécula;
- (ii) un reticulador seleccionado del grupo de
- silanos que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
 - moléculas con función sililo que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable
- 10 (iii) una o más cargas hidratadas que tienen un contenido de humedad de > 0,05% en peso, determinado de acuerdo con ISO 787-2:1981; y
- (iv) un catalizador de condensación seleccionado del grupo de titanatos, circonatos; en donde el polímero (i), el reticulador (ii) y el catalizador (iv) no se almacenan juntos en la misma parte; y caracterizado por que el catalizador está presente en una cantidad molar que es al menos 50% de la humedad presente acumulativamente en las partes de la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981.
- 15
2. Una composición de elastómero o gel curable por condensación de partes múltiples de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene el requisito adicional de que la relación molar de las funciones M-OR del catalizador con respecto al total de grupos hidroxilo unidos a silicio está entre 0,01:1 y 0,5:1, donde M es titanio o circonio.
- 20
3. Una composición de elastómero o gel curable por condensación de partes múltiples basada en catalizadores de curado de titanato/circonato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la relación molar de grupos hidroxilo unidos a silicio totales a grupos hidrolizables de (ii) es > 0,1:1.
4. Una composición de elastómero o gel curable por condensación de partes múltiples basada en catalizadores de curado de titanato/circonato de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la carga hidratada (iii) se selecciona de sílices de pirólisis y precipitadas, carbonato de calcio, negro de humo, perlas de vidrio huecas y/o nanotubos de carbono.
- 25
5. Una composición de silicona curable por condensación de partes múltiples de acuerdo con cualquier reivindicación precedente
- 30 a. almacenada en dos partes, Parte A que tiene el polímero (i) y el reticulador (ii) y Parte B que tiene el polímero (i) y el catalizador (iv); o
- b. almacenada en dos partes, Parte A que tiene el polímero (i) y el catalizador (iv) y Parte B que tiene el reticulador (ii) o
- c. almacenada en dos partes, Parte A que tiene un primer polímero (i) y el reticulador (ii) y Parte B que tiene un segundo polímero (i) y el catalizador (iv) o
- 35 d. almacenada en dos partes, Parte A que contiene el polímero (i) y parte B que contiene el reticulador (ii) y el catalizador (iv).
6. Una composición de silicona curable por condensación de partes múltiples de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la carga (iii) se almacena en una parte diferente al catalizador (iv).
7. Un método para preparar un gel o elastómero mezclando las partes múltiples de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y aplicando la mezcla resultante sobre un sustrato y curando.
- 40
8. Un material elastomérico o de gel que es el producto de reacción de condensación de una composición de partes múltiples de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 8 como encapsulante o recubridor para dispositivos electrónicos, módulos solares fotovoltaicos y/o diodos emisores de luz.
- 45
10. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 8 en implantes, en suelas de zapatos y/o en neumáticos como un revestimiento antipinchazos autosellante.
11. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 8 como adhesivo sensible a la presión, o en una aplicación de amortiguación de vibraciones o sonido o en la fabricación de laminados, adhesivos, revestimientos ópticamente transparentes, para pantallas o guías de ondas.

12. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 8 en un procedimiento de laminación para laminar sustratos juntos.
- 5 13. Un método para proporcionar un revestimiento sobre un sustrato, en donde una composición de material curable por condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se aplica sobre un sustrato utilizando un dispensador seleccionado de revestidores de cortina, dispositivos de pulverización, revestidores de boquilla, revestidores de inmersión, revestidores de extrusión, revestidores de cuchilla y revestidores de criba que, tras la formación de gel, proporcionan un revestimiento sobre dicho sustrato.
14. Un material de acuerdo con la reivindicación 8, para uso en una aplicación médica.
- 10 15. Un material de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la aplicación médica es para administración de fármacos, cuidado de heridas, un adhesivo suave para la piel, un parche transdérmico y/o un medio para la liberación controlada de medicamentos.
16. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 8, para utilizarse para unir estructuralmente sustratos entre sí o para aplicaciones de sellado contra la intemperie.