



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 674**

51 Int. Cl.:
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99961118 .9**
96 Fecha de presentación : **21.12.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1141109**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

54 Título: **Composición de silicona para el enlucido de sustratos de materia textil.**

30 Prioridad: **23.12.1998 FR 98 16510**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2009

73 Titular/es: **Bluestar Silicones France**
21 avenue Georges Pompidou
Bâtiment B - Danica
69486 Lyon, FR

72 Inventor/es: **Bohin, Fabrice;**
Pouchelon, Alain y
Prebet, Christiane

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

ES 2 321 674 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 321 674 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de silicona para el enlucido de sustratos de materia textil.

5 El ámbito general de la invención es el de las composiciones de silicona vulcanizables en frío (pero cuya vulcanización es en general acelerada por ejemplo por calor), en particular las del tipo bicomponente (EVF II), que se reticularan por hidrosililación o poliadición para producir un elastómero en capa fina. Estas composiciones reticuladas son aptas, entre otros como revestimiento, por ejemplo de protección o de refuerzo mecánico de diferentes sustratos, particularmente en materia textil como por ejemplo soportes fibrosos, tejidos, tricotados o no tejidos.

10 Tales revestimientos de silicona se obtienen generalmente por impregnación del sustrato y luego endurecimiento desarrollando la poliadición de los grupos insaturados (alquénulos, por ejemplo Si-Vi) de un poliorganosiloxano sobre grupos hidrógeno de otro poliorganosiloxano.

15 Estas composiciones de silicona han encontrado un mercado importante en el revestimiento de los materiales flexibles - tejidos, tricotados o no tejidos - utilizados para la fabricación de bolsas de aire de protección individual de ocupantes de vehículos, llamadas igualmente "airbag".

20 Para más detalles sobre estas bolsas de aire de protección individuales o "airbag", se puede hacer referencia particularmente a la patente francesa FR-A-2.668.106.

La presente invención se refiere en particular, pero no exclusivamente, a la aplicación de las composiciones según la invención en la fabricación de tales bolsas de aire de protección.

25 Tradicionalmente, estas últimas estaban formadas por una tela de fibra sintética, por ejemplo de poliamida (Nylon)[®], recubierta por al menos una de sus caras con una capa de un elastómero del tipo cloropreno. La presencia de una capa de este tipo o de dicho revestimiento de protección está basada en el hecho de que los gases liberados por el generador de gas (por ejemplo: monóxido de carbono, NOx) en caso de choque, son extremadamente calientes y contienen partículas incandescentes susceptibles de dañar la bolsa de aire de (Nylon)[®]. La capa de protección interna de elastómero debe por consiguiente ser particularmente resistente a las altas temperaturas y a las tensiones mecánicas. Es importante igualmente que este revestimiento elastómero se presente en forma de una película fina, uniforme y perfectamente adherente al soporte de tejido sintético, que forma las paredes del "airbag".

30 Con el fin de evitar el paso de los gases liberados por el generador de gas en el habitáculo, es importante asegurar una buena y constante impermeabilidad de la bolsa de protección. El revestimiento elastomérico debe permitir también alcanzar este objetivo y ello, incluso con pequeñas cantidades depositadas.

35 Otra característica que se impone al revestimiento elastomérico es la del comportamiento al envejecimiento, es decir el mantenimiento con el tiempo de las propiedades térmicas, mecánicas y de adhesión. Este requisito es tanto más acusado cuando las bolsas de aire de protección individual se almacenan en forma plegada en los vehículos automóviles, antes de su eventual expansión salvadora en caso de accidente.

40 Como otro criterio, y que no es desdeñable, se observará que el revestimiento de protección no debe plantear problemas respecto a la fabricación por costura del "airbag".

45 Las composiciones de siliconas han sustituido fácilmente los cloroprenos en esta aplicación, pues se ha mostrado que estos últimos no responden de forma satisfactoria a todas las especificaciones anteriormente consideradas. Se ha asistido a una diversificación de las composiciones de siliconas de revestimiento y de las bolsas de aire que las llevan, para favorecer ciertas propiedades.

50 Según el documento EP-A-0 553 840, las composiciones de silicona conocidas comprenden:

- un polidiorganosiloxano que tiene al menos dos grupos alquénulos por molécula
- 55 • un poliorganohidrogenosiloxano que tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio en cada molécula,
- un catalizador metálico del grupo del platino,
- un promotor de adherencia consistente en un compuesto organosiliciado epoxi-funcional,
- 60 • una carga inorgánica, por ejemplo cargas de refuerzo tales como óxido de titanio opaco, sílice en micropartículas, por ejemplo sílice opaca, sílice de precipitación, sílice de combustión; cargas no reforzantes tales como polvo de cuarzo, tierras de diatomeas, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, carbonato de calcio o de magnesio; por ejemplo se incorpora una sílice tratada mediante un organosilano, un organosilazano o un diorganociclopolisiloxano.
- 65 • una resina poliorganosiloxano,
- y eventualmente un compuesto útil como inhibidor de la reticulación.

ES 2 321 674 T3

En el documento US-A-5.296.298 se encuentran de nuevo los seis primeros constituyentes anteriormente citados, pero se aprecia que el promotor de adherencia consiste aquí en la asociación de un compuesto organosiliciado epoxi-funcional con un silano alcoxilado que contiene, por molécula, un grupo (met)acrilato o (met)acriloxi y eventualmente con un quelato de aluminio, mientras que, la carga orgánica se presenta como opcional, aunque la misma (cuarzo o sílice) sea utilizada en todos los ejemplos 1 a 20 que ilustran la invención. Como ejemplos de cargas, este documento cita la sílice opaca, la sílice de precipitación, el cuarzo pulverulento, las tierras de diatomeas, las bolas de vidrio.

Las composiciones de silicona conocidas anteriormente citadas padecen sin embargo el inconveniente de no adherirse lo suficientemente al tejido de poliamida de la bolsa, para garantizar una fiabilidad óptima.

En el documento EP-A-681 014 se ha buscado obtener una composición de silicona, aplicable particularmente como revestimiento interno de "airbag" y presentando para este fin propiedades más favorables en materia particularmente de resistencia al fuego y a la temperatura, de propiedades mecánicas, de comportamiento al envejecimiento, de adherencia y uniformidad de superficie, buscándose más particularmente la adherencia sobre sustratos de materia textil. La solución propuesta consistía en realizar:

- una composición de silicona de enlucido del tipo de las vulcanizables en frío (EVF) que consiste en la mezcla formada por:

- (I) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénilos, de C₂-C₆ unidos al silicio,
- (II) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio,
- (III) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, compuesto por al menos un metal perteneciente al grupo del platino,
- (IV) un promotor de adherencia
- (V) eventualmente una carga de preferencia mineral,
- (VI) eventualmente al menos un inhibidor de reticulación,
- (VII) y eventualmente al menos una resina poliorganosiloxano,

- en la cual el promotor de adherencia está constituido exclusivamente por la asociación al menos ternaria de los ingredientes siguientes:

- (IV.1) al menos un organosilano alcoxilado que contiene, por molécula, al menos un grupo alquénilo de C₂-C₆,
- (IV.2) al menos un compuesto organosiliciado que comprende al menos un radical epoxi,
- (IV.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general M(OJ)_n, con n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado de C₁-C₈,

siendo M elegido entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al y Mg.

En el documento EP-A-681.014, la carga mineral puede desempeñar el papel de carga reforzante o semi-reforzante. Estas cargas reforzantes pueden ser elegidas entre las sílices coloidales, los polvos de sílice de combustión y de precipitación. Estos polvos tienen un tamaño medio de partícula generalmente inferior a 0,1 μm y una superficie específica BET superior a 50 m²/g, de preferencia comprendida entre 150 y 350 m²/g. Las cargas semi-reforzantes pueden ser tierras de diatomeas o de cuarzo triturado, o también materias minerales no silíceas de granulometría generalmente comprendida entre 0,001 y 300 μm y una superficie específica BET inferior a 100 m²/g. De preferencia, la carga es una mezcla de cuarzo y de sílice.

Estos diferentes autores se han preocupado por mejorar sobre todo la adherencia de los elastómeros de silicona sobre los soportes y la finura de la capa elastomérica.

La Firma solicitante se ha propuesto como objetivo aumentar de forma notable las propiedades mecánicas de estos elastómeros, y muy particularmente el alargamiento a la ruptura o extensibilidad, sin cuestionar por ello las demás propiedades.

ES 2 321 674 T3

La presente invención tiene particularmente por objetivo proporcionar composiciones de enlucido que conducen a elastómeros cuya extensibilidad es superior o igual al 400% medida por la norma AFNOR T46002 y más particularmente superior o igual al 500%.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de enlucido del tipo de las vulcanizables en frío (EVF) y a la composición propiamente dicha, que comprende:

- 10 (1) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos, de C₂-C₆ unidos al silicio,
- (2) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio,
- 15 (3) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, a base de al menos un metal perteneciente al grupo del platino.
- (4) un promotor de adherencia ternaria que comprende
 - 20 (4.1) al menos un organosilano, eventualmente alcoxilado que contiene, por molécula, al menos un grupo alquénulo de C₃-C₆,
 - (4.2) al menos un compuesto organosiliciado que comprende al menos un radical epoxi,
 - 25 (4.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general: M(OJ)_n, con n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado de C₁-C₈,
siendo M elegido entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al y Mg,
- 30 (5) una carga de sílice reforzante tratada *in situ* mediante un agente de compatibilización en presencia de poliorganosiloxano (1),
- (6) un poliorganosiloxano calificado de alargador y que presenta unidades siloxilo terminales con funciones hidrógeno,
- 35 (7) eventualmente un neutralizante,
- (8) eventualmente un inhibidor de reticulación y/u otro(s) aditivo(s) en uso en este tipo de composiciones,
- 40 (9) y eventualmente cargas microesféricas huecas inorgánicas expandidas o expansibles.

La combinación de una carga de sílice tratada *in situ*, en dos tiempos, de un poliorganosiloxano alargador y de un promotor de adherencia ternario incluyendo un organosiloxano con al menos un grupo alquénulo de C₃-C₆, conduce a composiciones de silicona de enlucido que responden a los objetivos de la invención, y que permiten muy particularmente conducir a un elastómero de extensibilidad superior o igual al 400%, de preferencia al 500%.

La carga es de preferencia una carga reforzante. La utilización de una carga no reforzante no se excluye como complemento.

50 La carga reforzante es de preferencia una carga de sílice.

Las cargas de sílice reforzantes son elegidas entre las sílices coloidales, los polvos de sílice de combustión y de precipitación o sus mezclas.

55 Estos polvos presentan un tamaño medio de partículas generalmente próximo o inferior a 0,1 μm y una superficie específica BET superior a 50 m²/g, de preferencia comprendida entre 50 y 400 m²/g, particularmente entre 150 y 350 m²/g.

60 Entre las cargas no reforzantes de complemento, se pueden citar particularmente las tierras de diatomeas y el cuarzo triturado.

Otras cargas complementarias son por ejemplo el negro de carbono, el dióxido de titanio, el óxido de aluminio, la alúmina hidratada, la vermiculita expandida, la vermiculita no expandida, el carbonato de calcio, el óxido de zinc, la mica, el talco, el óxido de hierro, el sulfato de bario y la cal muerta. Estas cargas tienen una granulometría generalmente comprendida entre 0,001 y 300 μm y una superficie BET inferior a 100 m²/g.

ES 2 321 674 T3

Por tratamiento *in situ* de la carga de sílice, se entiende la puesta en presencia de la carga y del agente de compatibilización en presencia de al menos una porción de aceite de silicona poliorganosiloxano (1). Ello consiste esencialmente en introducir el agente de compatibilización (AC) en dos tiempos en el medio de preparación:

- 5 • por una parte, antes y/o sustancialmente de forma simultánea a la puesta en presencia de al menos una parte del aceite de silicona utilizado con al menos una porción de la carga de sílice utilizada, realizándose esta introducción de AC (porción 1) en una o varias veces y correspondiendo a una proporción inferior o igual al 8%, de preferencia al 5% y, más preferentemente aún, al 3% en peso seco con relación a la carga total;
- 10 • y por otra parte (porción 2), después de esta puesta en presencia de aceite de silicona/carga.

El agente de compatibilización de la porción 1 es así elegido entre moléculas que cumplirán con al menos dos criterios:

- 15 - presentar una interacción fuerte con la sílice a nivel de sus enlaces hidrógeno con la misma, y con el aceite de silicona del entorno
- 20 - ser la misma, o sus productos de degradación, fácilmente evacuados de la mezcla final por calentamiento a vacío o bajo corriente gaseosa, y los compuestos de bajo peso molecular son por consiguiente preferidos.

Por cantidad globalmente equivalente se entiende el respeto del orden de magnitud de las cantidades molares del AC respecto a los enlaces de hidrógeno.

25 El agente de la porción 1 podrá ser por ejemplo:

- 30 - un silazano, de preferencia un disilazano o sus mezclas, siendo el hexametildisilazano (HMDZ) el silazano preferido y pudiendo asociarse con el diviniltetrametildisilazano
- 35 - un siloxano hidroxilado di- o de preferencia mono-funcional
- 40 - una amina tal como el amoníaco o una alquilamina de bajo peso molecular como la dietilamina
- 45 - un ácido orgánico de bajo peso molecular como los ácidos fórmico o acético,
- 50 - y es de preferencia utilizado en presencia de agua.

Los agentes de compatibilización de la porción 2 pueden ser elegidos entre los diferentes silazanos y disilazanos indicados anteriormente, tomados solos o en mezcla entre si, de preferencia entre los disilazanos, siendo el hexametildisilazano asociado o no con el diviniltetrametildisilazano particularmente preferido.

Más precisamente, el método puede consistir:

- 45 • en mezclar:
 - 50 - 100 partes en peso de aceite de silicona
 - 55 - de 0 a 5 partes en peso de agua
 - 60 - de 20 a 80 partes en peso de carga constituida por sílice
 - 65 - de 1 a 20 partes en peso de agente de compatibilización,
- 70 • en dejar reaccionar, de preferencia bajo agitación,
- 75 • en calentar la mezcla obtenida, eligiendo un par de presión/temperatura tal que se produzca una desvolatilización de al menos una parte del agua y de los elementos volátiles;
- 80 • en refrigerar si es necesario la mezcla.

La operación de mezcla se realiza a temperatura y a presión normales y de preferencia bajo atmósfera inerte (N₂). Conviene por otro lado que en estas condiciones, el aceite de silicona, el agua e igualmente el agente de compatibilización se encuentren en forma líquida para facilitar la mezcla.

ES 2 321 674 T3

La carga reforzante silícica representa de un 10 a un 50% en peso de la suspensión obtenida. En la práctica, esta carga es del orden de $30 \pm 10\%$.

5 Ventajosamente, la proporción de agente de compatibilización introducido en un primer tiempo es como máximo igual al 8% de la carga reforzante (y por ejemplo comprendida entre un 1 y un 3% de la carga reforzante, de preferencia entre un 1 y un 2%). Por otro lado, se puede indicar que la cantidad total de agente AC se encuentra, de preferencia, comprendida entre un 5 y un 30% de la carga silícica, de preferencia entre un 10 y un 20%.

10 Para definir más precisamente, sin que sin embargo ello sea limitativo, el modo preferido de realización del procedimiento de compatibilización, se puede indicar que éste comprende las etapas siguientes:

- 15 - se mezcla - de preferencia bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo N_2) - la totalidad o parte del aceite de silicona, el agua y la totalidad o parte de la carga de sílice, con una primera porción de AC comprendida entre un 1 y un 3% en peso seco con relación a la sílice,
- se incorpora a la mezcla una segunda porción de AC que representa entre un 10 y un 15% en peso seco de la sílice,
- 20 - eventualmente, se añaden los restos de aceite de silicona y de sílice.
- se deja reaccionar de preferencia continuando la mezcla,
- se desvolatiliza, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo N_2),
- 25 - se deja eventualmente refrigerar la mezcla desvolatilizada
- y se completa eventualmente la suspensión con los restos de un aceite de silicona.

30 Según un primer modo particular de puesta en práctica del procedimiento, este comprende las etapas siguientes:

- 35 -1- se procede a la homogeneización de una mezcla que comprende aceite de silicona, agua y la primera fracción de AC - de preferencia el HMDZ,
- 2- se añade progresivamente la carga en partículas de preferencia la sílice, a la mezcla obtenida en 1,
- 3- se continúa la mezcla,
- 40 -4- se incorpora progresivamente a la mezcla obtenida en 3, la segunda fracción de AC - de preferencia el HMDZ -
- 5- se continúa la mezcla,
- 6- se desvolatiliza, de preferencia mediante calentamiento a una temperatura de $\geq 100^\circ\text{C}$ y de preferencia bajo
- 45 presión reducida o bajo barrido de nitrógeno.

En la etapa 1 de este primer modo de realización, se tiene la elección entre las tres alternativas siguientes, entre otras:

- 50 (a) ya sea utilizar cualquier aceite y cualquier sílice así como la fracción de partida de AC.
- (b) ya sea utilizar cualquier aceite, una parte de la sílice y la fracción de partida de AC,
- 55 (c) o bien utilizar toda la sílice, una parte del aceite y la fracción de partida de AC.

Según un segundo modo particular de realización del procedimiento, este último comprende las etapas siguientes.

- 60 -1'- se procede a la homogeneización del aceite de silicona y del agua
- 2'- se incorpora progresivamente en la mezcla obtenida en 1', la carga particular - de preferencia la sílice - y simultáneamente la primera fracción de AC - de preferencia el HMDZ;
- 65 -3- se continúa la mezcla,
- 4- se incorpora progresivamente a la mezcla obtenida en 3, la segunda fracción de AC - de preferencia el HMDZ-

ES 2 321 674 T3

-5- se continúa la mezcla,

-6- se desvolatiliza, de preferencia mediante calentamiento a una temperatura de $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

5

La característica de este segundo modo está relacionada con el hecho de que se procede a una co-adición de la carga reforzante en partículas y de su agente de compatibilización. Se puede por consiguiente imaginar realizar una pre-mezcla de estos dos constituyentes o alternativamente una introducción concomitante de estos. La incorporación progresiva de la etapa 2' puede ser realizada de forma continua o fraccionada.

10

Según una variante de este segundo modo de realización,

-1''- se carga el aceite de silicona,

15

-2''- se incorpora progresiva y simultáneamente en el aceite, la carga en partículas - de preferencia la sílice - la primera fracción de AC - de preferencia el HMDZ - y el agua

-3- se continúa la mezcla,

20

-4- se incorpora progresivamente a la mezcla obtenida en 3, la segunda fracción de AC - de preferencia el HMDZ-

-5- se continúa la mezcla

25

-6- se desvolatiliza, de preferencia por calentamiento a una temperatura de $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

30

Según una disposición ventajosa de la invención correspondiente al caso en el cual la carga reforzante es la sílice y el agente AC el HMDZ, se utiliza una cantidad de HMDZ suficiente para que el porcentaje de superficie de la sílice en unidad $\text{Si}(\text{Me})_3$ sea \geq de 1 unidad $\text{Si}(\text{Me})_3$ por nm^2 y de preferencia comprendido entre 1 y 2 unidades $\text{Si}(\text{Me})_3$ por nm^2 .

35

En variante, se pueden utilizar los métodos de compatibilización de la técnica anterior previendo un tratamiento precoz por el silazano (por ejemplo FR-A-2.320.324) o un tratamiento tardío (por ejemplo EP-A-462.032) sabiendo sin embargo que según las sílices utilizadas su utilización no permitirá en general obtener los mejores resultados en términos de propiedades mecánicas, en particular extensibilidad, obtenidos por un tratamiento en dos tiempos conforme a la invención.

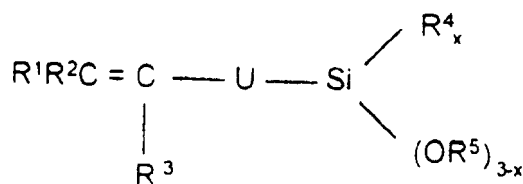
40

En el caso en que el tratamiento *in situ* conduzca a un pH básico, se puede añadir un neutralizante tal como por ejemplo ácidos débiles (por ejemplo ácido acético y ácido fosfórico tamponado). Se apreciará que esta neutralización podrá ser ventajosamente obtenida por la incorporación de cargas de sílice tales como el cuarzo triturado.

45

Conforme a una disposición preferida de la invención, el organosilano alcoxilado (4.1) del promotor (4) es más particularmente seleccionado entre los productos de fórmula general siguiente:

50



en la cual:

55

- R^1 , R^2 , R^3 son radicales hidrogenados o hidrocarbonados idénticos o diferentes entre si y representan, de preferencia, hidrógeno, un alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 o un fenilo eventualmente sustituido por al menos un alquilo de C_1 - C_3 ,

60

- U es un alquileno lineal o ramificado de C_1 - C_4 , o un grupo divalente de fórmula $-\text{CO}-\text{O}-\text{alquileno}-$ donde el resto alquileno es un alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 y la valencia libre de línea recta (en negrilla) está unida al Si

65

- R^4 y R^5 son radicales idénticos o diferentes y representan un alquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado,

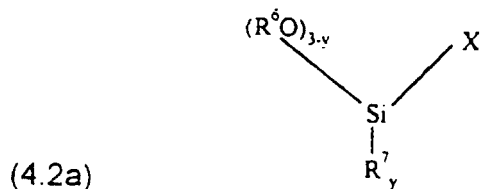
- $x = 0$ a 2, de preferencia 0 ó 1 y más preferentemente aún 0.

ES 2 321 674 T3

Se puede citar en particular el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO).

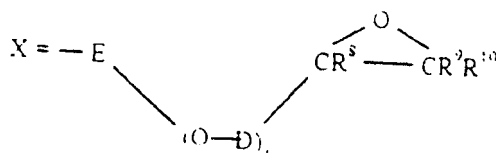
Tratándose del compuesto organosiliciado (4.2), está previsto conforme a la invención, elegir

5 - bien sea entre los productos (4.2a) que responden a la fórmula general siguiente:



15 en la cual:

- R^6 es un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 ,
- R^7 es un radical alquilo lineal o ramificado,
- y es igual a 0, 1, 2 ó 3, de preferencia a 0 ó 1 y, más preferentemente aún a 0.



30 con

Δ E y D que son radicales idénticos o diferentes seleccionados entre los alquilos de C_1 - C_4 lineales o ramificados,

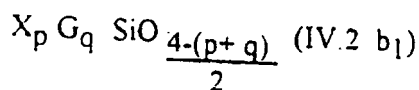
35 Δ z que es igual a 0 ó 1.

Δ R^8 , R^9 , R^{10} que son radicales idénticos o diferentes representan hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 , siendo el hidrógeno más particularmente preferido,

40 Δ pudiendo R^8 y R^9 ó R^{10} alternativamente constituir juntos y con los dos carbonos portadores del epoxi, un ciclo alquilo que tiene de 5 a 7 eslabones.

- o bien entre los productos (4.2b) constituidos por polidiorganosiloxanos epoxifuncionales que comprenden:

45 (i) al menos una unidad siloxilo de fórmula:



50 en la cual:

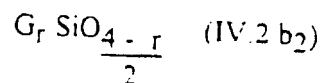
• X es el radical tal como se ha definido anteriormente para la fórmula (IV.2 a)

55 • G es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y elegido, de preferencia, entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, ventajosamente, entre los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo y así como entre los grupos arilo y, ventajosamente, entre los radicales xililo y toliilo y fenilo,

- 60 • $p = 1$ ó 2 ,
- $q = 0$, 1 ó 2 ,
- 65 • $p + q = 1$, 2 ó 3 ,

ES 2 321 674 T3

y (2i) eventualmente al menos una unidad siloxilo de fórmula:



en la cual G tiene el mismo significado que anteriormente y r tiene un valor comprendido entre 0 y 3, por ejemplo entre 1 y 3.

Los compuestos (4.2) son preferentemente epoxialcoximonosilanos (IV.2 a).

A título de ejemplo de tales compuestos (IV.2 a) se pueden citar:

- el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO)
- o el 3,4-epoxiciclohexilettrimetoxisilano.

En lo que respecta al último compuesto esencial (4.3) del promotor de adherencia (4) de la composición de silicona (EVF) según la invención, los productos preferidos son aquellos en los cuales el metal M es elegido de la lista siguiente: Ti, Zr, Ge, Li, Mn. Hay que subrayar que se prefiere más particularmente el titanio. Se le puede asociar, por ejemplo, un radical alcoxi de tipo butoxi.

Según la invención, una combinación ventajosa para formar el promotor de adherencia es el siguiente:

γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)/3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO)/titanato de butilo (TBOT = ortotitanato de tetrabutilo).

En el plano cuantitativo, puede precisarse que las proporciones ponderales entre (4.1), (4.2) y (4.3), expresadas en porcentajes en peso con relación al total de los tres son las siguientes:

(4.1) ≥ 10 , de preferencia comprendido entre 15 y 70 y más preferentemente aún entre 25 y 65,

(4.2) ≤ 90 , de preferencia comprendido entre 70 y 15 y más preferentemente aún entre 65 y 25,

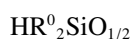
(4.3) ≥ 1 , de preferencia comprendido entre 5 y 25 y más preferentemente aún entre 8 y 18.

entendiéndose que la suma de estas proporciones en (4.1), (4.2), (4.3) es igual al 100%.

La relación ponderal (4.2) : (4.1) se encuentra de preferencia comprendida entre 2 : 1 y 0,5 : 1, siendo la relación 1 : 1 más particularmente preferida.

Ventajosamente, el promotor de adherencia está presente a razón de 0,1 a 10, de preferencia de 0,5 a 5 y más preferentemente aún de 1 a 3% en peso con relación al conjunto de constituyentes de la composición.

El poliorganosiloxano alargador (6) presenta unidades siloxilo terminales



con

R⁰ idénticos o diferentes entre si y que corresponden a un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆ y/o arilo sustituido o no, siendo R⁰ preferentemente CH₃.

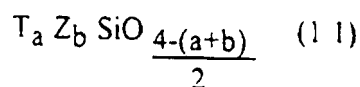
Se apreciará que el resto de la molécula es un polidiororganosiloxano, de preferencia un polidimetilsiloxano.

A título de ejemplo se puede citar el poli(dimetilsiloxi)- α,ω -(dimetilhidrogenosiloxi). A título de ejemplo de producto comercial susceptible de ser utilizado como alargador, se puede citar el RHODORSIL[®] 620 H2 de la Sociedad RHODIA CHIMIE.

El poliorganosiloxano (1) es ponderalmente uno de los constituyentes esencial de la composición según la invención. Ventajosamente, se trata de un producto que comprende

ES 2 321 674 T3

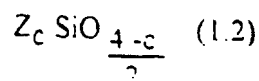
(i) unidades siloxilo de fórmula:



en la cual:

- T es un grupo alqueno, de preferencia vinilo o alilo,
- Z es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y elegido, de preferencia, entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, ventajosamente, entre los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo y así como entre los grupos arilo y, ventajosamente, entre los radicales xilo, tolo y fenilo.
- A es 1 ó 2, b es 0, 1 ó 2 y a + b se encuentra comprendido entre 1 y 3, de preferencia entre 2 y 3,

y (2i) eventualmente otras unidades siloxilo de fórmula:



en la cual Z tiene el mismo significado que anteriormente y c tiene un valor comprendido entre 0 y 3, de preferencia entre 2 y 3.

Resulta ventajoso que este polidiorganosiloxano tenga una viscosidad comprendida entre 200 y 10 000 mPa.s, particularmente entre 500 y 5000, y de preferencia entre 1000 y 2000.

Bien entendido, en caso de mezcla de varios aceites (1) de viscosidades diferentes, se toma en cuenta la viscosidad de la mezcla.

Todas las viscosidades de las cuales se hace referencia aquí corresponden a una magnitud de viscosidad dinámica que se mide, de forma conocida en sí, a 25°C.

El poliorganosiloxano (1) puede estar únicamente formado por unidades de fórmula (1.1) o puede contener, además, unidades de fórmula (1.2). De igual modo, puede presentar una estructura lineal ramificada cíclica o de red.

Z es generalmente elegido entre los radicales metilo, etilo y fenilo, siendo un 60% molar (o en número) al menos de los radicales Z radicales metilo.

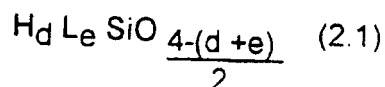
Ejemplos de unidades siloxilo de fórmula (1.1) son la unidad vinildimetilsiloxilo, la unidad vinilfenilmetilsiloxilo, la unidad vinilmetilsiloxilo y la unidad vinilsiloxilo.

Ejemplos de unidades siloxilo de fórmula (1.2) son las unidades $\text{SiO}_{4/2}$, dimetilsiloxilo, metilfenilsiloxilo, difenilsiloxilo, metilsiloxilo y fenilsiloxilo.

Ejemplos de poliorganosiloxanos (1) son compuestos lineales y cíclicos como: los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsilos, los copolímeros (metilvinil) (dimetil) polisiloxanos con extremos trimetilsilos, los copolímeros (metilvinil) (dimetil) polisiloxanos con extremos dimetilvinilsilos; los metilvinilpolisiloxanos cíclicos.

El poliorganosiloxano (2) es de preferencia del tipo de los que comprenden:

(i) unidades siloxilo de fórmula:



en la cual:

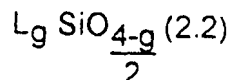
- L es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y elegido, de preferencia, entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, ventajosamente, entre los grupos metilo,

ES 2 321 674 T3

etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo y así como entre los grupos arilo y, ventajosamente, entre los radicales xililo, tolilo y fenilo,

- d es 1 ó 2, e es 0, 1 ó 2, d + e tiene un valor comprendido entre 1 y 3, de preferencia entre 2 y 3,

y (2i) eventualmente otras unidades siloxilo de fórmula media:



en la cual L tiene el mismo significado que anteriormente y g tiene un valor comprendido entre 0 y 3, de preferencia entre 2 y 3.

La viscosidad dinámica de este poliorganosiloxano (2) es al menos igual a 10 mPa.s y, de preferencia se encuentra comprendida entre 20 y 1000 mPa.s.

El poliorganosiloxano (2) puede estar únicamente formado por unidades de fórmula (2.1) o comprender además unidades de fórmula (2.2).

El poliorganosiloxano (2) puede presentar una estructura lineal ramificada cíclica o de red.

El grupo L tiene el mismo significado que el grupo Z indicado anteriormente.

Ejemplos de unidades de fórmula (2.1) son:



Los ejemplos de unidades de fórmula (2.2) son los mismos que los dados más arriba para las unidades de fórmula (1.2).

Ejemplos de poliorganosiloxanos (2) son compuestos lineales y cíclicos como:

- los dimetilpolisiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,
- los copolímeros con unidades (dimetil) (hidrogenometil) polisiloxano con extremos trimetilsililo,
- los copolímeros de unidades (dimetil) (hidrogenometil) polisiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,
- los hidrogenometilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo,
- los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

La relación del número de átomos de hidrógeno unidos al silicio en el poliorganosiloxano (2) sobre el número total de grupos de insaturación alqueno del poliorganosiloxano (1) se encuentra comprendida entre 1 y 5, de preferencia entre 1 y 2.

Los catalizadores (3) son igualmente bien conocidos. Se utilizan, de preferencia, los compuestos del platino y del rodio. Se pueden, en particular, utilizar los complejos del platino y de un producto orgánico descrito en las patentes US-A-3.159.601, US-A-3.159.602, US-A-3.220.972 y las patentes europeas EP-A-0 057.459, EP-A-0 188.978 y EP-A-0 190.530, los complejos del platino y de organosiloxano vinilados descritos en las patentes US-A-3.419.593, US-A-3.715.334, US-A-3.377.432 y US-A-3.814.730. El catalizador generalmente preferido es a base de platino. En este caso, la cantidad ponderal de catalizador (3), calculada en peso de platino-metal, se encuentra generalmente comprendida entre 2 y 400 ppm, de preferencia entre 5 y 50 ppm basados en el peso total de los poliorganosiloxanos (1) y (2).

Ventajosamente, la composición de silicona según la invención puede además comprender al menos un retardador de la reacción de adición (inhibidor de reticulación), seleccionado entre los compuestos siguientes:

poliorganosiloxanos sustituidos por al menos un alqueno que puede presentarse eventualmente en forma cíclica, siendo el tetrametilviniltetrasiloxano particularmente preferido,

- la piridina
- las fosfinas y los fosfitos orgánicos,

ES 2 321 674 T3

- las amidas insaturadas
- los maleatos alquilados
- 5 - y los alcoholes acetilénicos.

Estos alcoholes acetilénicos, (Véanse los documentos FR-B-1 528.464 y FR-A-2 372.874), que forman parte de los bloqueadores térmicos de reacción de hidrosililación preferidos, tienen por fórmula:



fórmula en la cual.

- R' es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;
- R'' es H o un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo; pudiendo los radicales R', R'' y el átomo de carbono situado en α del triple enlace eventualmente formar un ciclo;

siendo el número total de átomos de carbono contenido en R' y R'' de al menos 5, de preferencia de 9 a 20.

Los indicados alcoholes son, de preferencia, elegidos entre los que presentan un punto de ebullición superior a 250°C. Se pueden citar a título de ejemplos:

- el 1-etinil-1-ciclohexanol;
- el 3-metil 3-dodecin-1-ol;
- 30 - el 3,7,11-trimetil 3-dodecin-1-ol;
- el 1,1-difenil 1-propin-2-ol;
- el 3-etil-6-etil 3-nonin-1-ol;
- 35 - el 2-metil-2-butin-3-ol;
- el 3-metil 3-pentadecin-1-ol.

Estos alcoholes α -acetilénicos son productos del comercio.

Un retardador de este tipo está presente a razón de 3000 ppm como máximo, de preferencia a razón de 100 a 2000 ppm con relación al peso total de los organopolisiloxanos (1) y (2).

Las cargas microesféricas son de preferencia microesferas orgánicas expandibles que comprenden, como es conocido en sí, una pared polimérica que incluye un líquido o un gas. Se provoca la expansión de estas microesferas calentándolas más allá del punto de reblandecimiento del polímero y a una temperatura suficiente para vaporizar el líquido o dilatar adecuadamente el gas, el cual puede ser por ejemplo un alcano tal como isobutano o isopentano. La pared puede consistir, como es conocido en sí, en polímeros o copolímeros, por ejemplo preparados a partir de monómeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o estireno o mezclas de polímeros y/o copolímeros, por ejemplo particularmente de copolímero acrilonitrilo/metacrilonitrilo, copolímero acrilonitrilo/cloruro de vinilideno. Ver particularmente el documento US-A-3.615.972.

Se las puede incorporar en la composición indistintamente en estado expandido o antes de su expansión, que se podrá inducir, por calentamiento apropiado, en la reticulación de la composición.

Puede resultar ventajoso que las microesferas sean tratadas en superficie como es conocido en sí, para favorecer la dispersión en la composición; puede tratarse particularmente de microesferas expansibles o expandidas que presenten un revestimiento inorgánico, por ejemplo sílice o sales o hidróxidos de metales tales como Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni, Mn, como se describe por ejemplo en EP-A-486.080, o también carbonatos, por ejemplo carbonato de calcio.

A título de ejemplo preferido, se utilizan las microesferas vendidas bajo la denominación Dualite® por UCB-chemicals.

Antes de su expansión, las microesferas tendrán de preferencia un diámetro comprendido entre 3 y 50 μm , más particularmente entre 5 y 30 μm .

ES 2 321 674 T3

Se buscará igualmente un diámetro después de la expansión (*in situ* o de origen) comprendido particularmente entre 10 y 150, en particular entre 20 y 100 μm .

5 Estas microesferas estarán presentes particularmente a razón de un 1 a un 30% en peso, de preferencia de un 2 a un 10% y más preferentemente de más de un 3 o un 4%, en peso con relación a la composición total.

De forma conocida en si, la composición elastomérica de silicona puede ser adicionada con uno o varios otros aditivo(s) clásico(s) como por ejemplo los colorantes.

10 Según otro de estos aspectos, la presente invención se refiere a un sistema precursor bicomponente de la composición de silicona descrita más arriba. Un sistema precursor de este tipo se presenta en dos partes A y B distintas, destinadas para ser mezcladas para formar la composición, comprendiendo una de estas partes A ó B el catalizador (3) y una sola clase (1) ó (2) de poliorganosiloxano. Otra característica de este sistema precursor es que su parte A ó B que contiene el poliorganosiloxano (2) está exenta de compuestos (4.3) del promotor (4) y que su parte A ó B que incluye el compuesto (4.1) del promotor (4) no comprende el catalizador (3); la carga tratada *in situ* está presente en la o las partes A y B que contienen el poliorganosiloxano (1).

La determinación y la optimización de las dos partes A y B para evitar poner en presencia en una de las partes especies susceptibles de reaccionar juntas, forman parte de las capacidades normales del experto en la materia.

20 La viscosidad de las partes A y B y de su mezcla puede ajustarse jugando con las cantidades de los constituyentes y seleccionando los poliorganosiloxanos de viscosidad diferente.

Una vez mezcladas una con la otra las partes A y B forman una composición de silicona (EVF II) lista para el empleo, que puede aplicarse sobre el soporte por cualquier medio de enlucido apropiado (por ejemplo rasqueta, cilindro, serigrafía, etc.) Aunque la reticulación de la composición aplicada sobre el soporte a revestir pueda ser por definición realizada en frío (es decir a una temperatura próxima a la temperatura ambiente = 23°C), los compuestos según la invención se reticulan por medios apropiados, particularmente por vía térmica y/o por radiación electromagnética (radiación de electrones acelerados o "electron beam"), y/o los infrarrojos.

30 Las composiciones según la invención pueden ser utilizadas particularmente para el revestimiento o el enlucido de soportes fibrosos tejidos, tricotados o no tejidos, y, de preferencia de soportes tejidos, tricotados o no tejidos de fibras sintéticas clásicas o técnicas, ventajosamente de poliéster o de poliamida y tejidos de vidrio.

35 La invención se refiere más particularmente al revestimiento o el enlucido de al menos una de las superficies (interior y/o exterior) del material de soporte flexible (tejido de poliamida por ejemplo) útil para la fabricación mediante costura de bolsas hinchables para la protección individual de ocupantes de vehículos, en caso de choque.

40 Según una especificidad de la invención, se utilizan estas composiciones para realizar una capa de elastómero extensible e impermeable sobre la superficie exteriores de las bolsas hinchables de seguridad, particularmente en ausencia de enlucido interior cuando el modo de expansión de la bolsa y/o la composición de esta lo permiten.

45 La presente invención tiene también por objeto la utilización de una composición o de su sistema precursor tales como se han descrito anteriormente, para el revestimiento o el enlucido de soportes fibrosos tales como se han descrito anteriormente.

La invención tiene también por objeto un soporte fibroso enlucido de este tipo conforme a la invención y que puede por consiguiente presentar las características y propiedades indicadas más arriba.

50 La invención se refiere en particular al revestimiento o al enlucido de al menos una de las superficies del material de soporte flexible (tejido de poliamida por ejemplo) útil para la fabricación mediante costura de bolsas hinchables para la protección individual de ocupantes de vehículos.

55 Queda bien entendido sin embargo que la invención no está limitada a lo expuesto en ella y que puede ser llevada a cabo en cualquier aplicación que busque propiedades similares.

60 De forma general, el enlucido del cual se trata aquí puede corresponder al depósito de una capa única sobre al menos una de las superficies del material de soporte flexible (enlucido primario). Pero se puede también utilizar en capa(s) complementaria(s) sobre o bajo otros tipos de enlucido. De igual modo, no se excluye la aplicación de más de una capa de la composición según la invención.

La presente invención se describirá ahora más en detalle con la ayuda de un modo de realización a título de ejemplo no limitativo.

65 Ejemplo

En este ejemplo, la viscosidad se midió con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD según la indicaciones de la norma AFNOR NFT 76 106 de Mayo 82.

ES 2 321 674 T3

En un mezclador de brazo de 100 l se introdujeron 40 kg de un aceite de silicona α,ω divinilado de viscosidad 1,5 Pa.s que titula 0,1 meq de vinilo (Vi) por gramo de aceite, 0,24 kg de agua potable y 0,24 kg de hexametildisilazano. Después de la homogeneización se añadieron en porciones en aproximadamente 2 horas 13,9 kg de una sílice de combustión caracterizada por su superficie específica de 200 m²/g. Después de aproximadamente 1 hora de mezclado, se añadieron en aproximadamente 1 hora 2,27 kg de hexametildisilazano. Dos horas más tarde se comenzó una fase de calentamiento en el transcurso de la cual la mezcla se colocó bajo corriente de nitrógeno (30 m³/h); el calentamiento continuó hasta alcanzar aproximadamente los 140°C, temperatura base que se mantuvo durante 2 horas con el fin de evacuar las materias volátiles de la composición. La suspensión se dejó entonces enfriar.

Partiendo de esta suspensión se formula una parte A y una parte B en reactores apropiados.

La parte A contiene:

- 320 g de la suspensión
- 111 g de un aceite α,ω divinilado de viscosidad 100 Pa.s que titula 0,03 meq Vi por gramo de aceite
- 35 g de cuarzo triturado de granulometría media (d50) próxima a 2,5 μ m
- 12 g de un aceite polihidrogenado de viscosidad 0,3 Pa.s que titula 1,6 meq SiH por gramo de aceite
- 12 g de un aceite α,ω dihidrogenado que titula 1,9 meq SiH por gramo de aceite
- 5 g de trimetoxisilano de γ -metacriloxipropilo
- 5 g de trimetoxisilano de γ glicidoxipropilo
- 0,7 g de etinilciclohexanol

La parte B contiene:

- 480 g de la suspensión
- 20 g de ortotinatato de butilo
- 1,1 g de un catalizador de Karstedt dosificado con un 10% de platino

Las partes A y B se mezclaron en la relación de 100 por 10 y, después de la eliminación de las burbujas, se prepararon las piezas de ensayo necesarias para la medición de las propiedades mecánicas y las propiedades de adherencia.

Propiedades

Se controló la buena resistencia al envejecimiento de la composición comprobando por medio de un viscosímetro de aguja de tipo Brookfield que su viscosidad no varía fuertemente después de una permanencia de una semana en un recipiente hermético dispuesto en un horno mantenido a 70°C.

Para caracterizar el rendimiento del elastómero se midieron:

- por una parte las propiedades dinamométricas de una placa muestra de 2 mm de espesor del elastómero moldeado bajo prensa a 150°C y reticulado en estas condiciones en 1 hora. Las mediciones correspondientes se basaron en las normas AFNOR T 46002 (alargamiento y resistencia a la ruptura), ASTM D 624A (Resistencia al desgarre) y DIN 53505 (dureza).
- por otra parte las propiedades de adherencia de este elastómero respecto a un tejido de poliamida. Se preparó para ello un enlucido de elastómero fino de aproximadamente 50 μ m sobre un tejido de poliamida 6,6 caracterizado por su título de 235 dtex; el tejido se puso seguidamente a reticular en 2 minutos a 160°C. Después del enfriamiento de las bandas de este ensamblado de 50 mm de ancho se sometieron a un ensayo de restregado llamado "scrub-test" según las normas NF G 37110 e ISO S 9812RN. Se cuentan entonces el número de arrugas que puede experimentar el enlucido antes de que sea deteriorado (aparición de descohesiones).

ES 2 321 674 T3

Viscosidad en Pa.s antes/después del ensayo del envejecimiento 45/53 Pa.s

	Dureza Shore A	24
5	Alargamiento a la ruptura	610%
	Resistencia a la ruptura	5,9 MPa
	Resistencia al desgarre	16 N/mm
10	Número de arrugas sin dañado	>600

15 Como lo testimonian estos valores, la composición resiste bien al envejecimiento, el elastómero presenta buenas propiedades dinamométricas y se adhiere fuertemente a su tejido soporte. En particular, su destacable capacidad de extensión y su resistencia al desgarre le confieren una aptitud para soportar las deformaciones y tensiones experimentadas por el tejido durante su utilización.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 321 674 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de una composición de enlucido del tipo de las vulcanizables en frío (EVF), comprendiendo la indicada composición:

- (1) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos de C₂-C₆ unidos al silicio,
- 10 (2) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio,
- (3) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, compuesto por al menos un metal que pertenece al grupo del platino,
- 15 (4) un promotor de adherencia ternaria que consiste en:
 - (4.1) al menos un organosilano alcoxilado que contiene, por molécula, al menos un grupo alquénulo de C₃-C₆,
 - 20 (4.2) al menos un compuesto organosiliciado que comprende al menos un radical epoxi,
 - (4.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general: M(OJ)_n, con n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado de C₁-C₈, siendo M elegido entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al y Mg,
- 25 (5) una carga de sílice reforzante tratada *in situ* por un agente de compatibilización en presencia de poliorganosiloxano (1),
- 30 (6) un poliorganosiloxano calificado de alargador y que presenta unidades siloxilo terminales con funciones hidrógeno,
- (7) eventualmente un neutralizante,
- 35 (8) eventualmente un inhibidor de reticulación y/u otro(s) aditivo(s) en uso en este tipo de composiciones,
- (9) y eventualmente cargas microesféricas huecas inorgánicas expandidas o expandibles,

40 **caracterizándose** el indicado procedimiento porque, para obtener la composición de enlucido considerada, es esencial realizar la combinación:

- de la preparación de una suspensión de carga de sílice reforzante poniendo en presencia esta carga de sílice con el agente de compatibilización y el poliorganosiloxano (1), introduciéndose el indicado agente de compatibilización en dos tiempos en un medio de preparación que contiene la carga de sílice reforzante y poliorganosiloxano:

- 45 • por una parte, antes y/o sustancialmente de forma simultánea a la puesta en presencia de al menos una parte del poliorganosiloxano utilizado con al menos una porción de la carga de sílice utilizada, realizándose esta introducción de agente de compatibilización (porción 1) en una o varias veces y correspondiente a una proporción inferior o igual al 8%, en peso seco con relación a la carga total;
- 50 • y por otra parte (porción 2), después de esta puesta en presencia del poliorganosiloxano;

- la utilización del poliorganosiloxano (6) alargador de cadena; y

55 - la utilización de un promotor de adherencia ternaria (4) que incluye un organosiloxano que tiene al menos un grupo alquénulo de C₃-C₆.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque este tratamiento *in situ* consiste esencialmente:

- 60 • en mezclar:
 - 100 partes en peso de poliorganosiloxano
 - de 0 a 5 partes en peso de agua
 - 65 - de 20 a 80 partes en peso de carga constituida por sílice
 - de 1 a 20 partes en peso de agente de compatibilización,

ES 2 321 674 T3

- en dejar reaccionar, de preferencia bajo agitación,
- en calentar la mezcla obtenida, eligiendo un par de presión/temperatura tal que se produzca una desvolatilización de al menos una parte del agua y de los elementos volátiles;

5

- en refrigerar si es necesario la mezcla.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque:

10

- se mezcla, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte, la totalidad o parte del poliorganosiloxano, el agua y la totalidad o parte de la carga de sílice, con una primera porción de agente de compatibilización comprendida entre un 1 y un 3% en peso seco con relación a la sílice,

15

- se incorpora a la mezcla una segunda porción de agente de compatibilización que representa entre un 10 y un 15% en peso seco de la sílice,

20

- eventualmente, se añade los restos de aceite de silicona y de sílice.

- se deja reaccionar de preferencia continuando la mezcla,

- se desvolatiliza, de preferencia bajo atmósfera de gas inerte,

- se deja eventualmente refrigerar la mezcla desvolatilizada

25

- y se completa eventualmente la suspensión con los restos del poliorganosiloxano.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el agente de compatibilización es elegido entre los silazanos, particularmente disilazanos y sus mezclas.

30

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el agente de compatibilización de la porción 1 es elegido entre el grupo que consiste en:

- un silazano o sus mezclas,

35

- un siloxano hidroxilado di- o mono-funcional,

- una amina o una alquilamina de bajo peso molecular,

- un ácido orgánico de bajo peso molecular.

40

6. Composición de enlucido del tipo de las vulcanizables en frío (EVF) susceptible de ser obtenida por la realización del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, sobre la base de:

45

- (1) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénilos, de C₂-C₆ unidos al silicio,

- (2) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio,

50

- (3) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, compuesto por al menos un metal perteneciente al grupo del platino,

- (4) un promotor de adherencia ternaria que consiste en:

55

- (4.1) al menos un organosilano alcoxilado que contiene, por molécula, al menos un grupo alquénilo de C₃-C₆,

- (4.2) al menos un compuesto organosiliciado que comprende al menos un radical epoxi,

60

- (4.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general M(OJ)_n, con n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado de C₁-C₈,

siendo M elegido entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al y Mg.

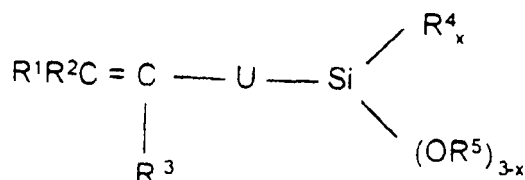
65

- (10) una carga de sílice reforzante tratada *in situ* mediante un agente de compatibilización en presencia de poliorganosiloxano (1),

ES 2 321 674 T3

- (11) un poliorganosiloxano calificado de alargador y que presenta unidades siloxilo terminales de funciones hidrógeno,
 (12) eventualmente un neutralizante,
 (13) eventualmente un inhibidor de reticulación y/u otro(s) aditivo(s) en uso en este tipo de composiciones,
 (14) y eventualmente cargas microesféricas huecas inorgánicas expandidas o expandibles.

7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada** porque el organosiloxano alcoxilado (4.1) del promotor (4) responde a la fórmula general siguiente:

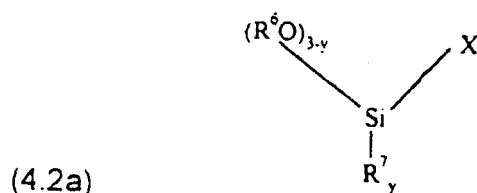


en la cual:

- R^1, R^2, R^3 son radicales hidrogenados o hidrocarbonados idénticos o diferentes entre si y representan, hidrógeno, un alquilo lineal o ramificado de C_1-C_4 o un fenilo eventualmente sustituido por al menos un alquilo de C_1-C_3 ,
- U es un alquileno lineal o ramificado de C_1-C_4 , o un grupo divalente de fórmula -CO-O-alkileno- donde el resto alquileno es un alquileno lineal o ramificado de C_1-C_4 y la valencia libre de línea recta (en negrilla) está unida al Si
- R^4 y R^5 son radicales idénticos o diferentes y representan un alquilo de C_1-C_4 lineal o ramificado,
- $x = 0$ a 2.

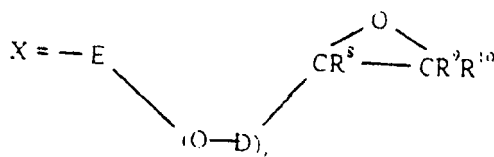
8. Composición según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizada** porque el compuesto organosiliciado (4.2) del promotor (4) es elegido:

- bien sea entre los productos (4.2a) que responden a la fórmula general siguiente



en la cual:

- R^6 es un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_4 ,
- R^7 es un radical alquilo lineal o ramificado,
- y es igual a 0, 1, 2 ó 3,



con

Δ E y D que son radicales idénticos o diferentes seleccionados entre los alquilos de C_1-C_4 lineales o ramificados,

ES 2 321 674 T3

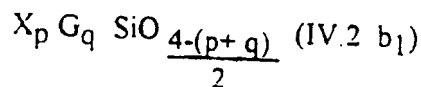
Δz que es igual a 0 ó 1.

$\Delta R^8, R^9, R^{10}$ que son radicales idénticos o diferentes representan hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado de C_1-C_4 ,

Δ pudiendo R^8 y R^9 ó R^{10} alternativamente constituir juntos y con los dos carbonos portadores del epoxi, un ciclo alquilo que tiene de 5 a 7 eslabones.

- o bien entre los productos (4.2b) constituidos por polidiorganosiloxanos epoxifuncionales que comprenden:

(i) al menos una unidad siloxilo de fórmula:



en la cual:

• X es el radical tal como se ha definido anteriormente para la fórmula (IV.2 a)

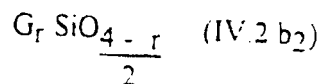
• G es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y elegido entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, y así como entre los grupos arilo,

• $p = 1$ ó 2 ,

• $q = 0, 1$ ó 2 ,

• $p + q = 1, 2$ ó 3 ,

y (2i) eventualmente al menos una unidad siloxilo de fórmula:



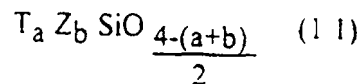
en la cual G tiene el mismo significado que anteriormente y r tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada** porque el metal M del quelato y/o del alcóxido (4.3) es elegido en la lista siguiente: Ti, Zr, Ge, Li, Mn.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizada** porque el promotor de adherencia está presente a razón del 0,1 al 10% en peso con relación al conjunto de los constituyentes.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizada** porque el poliorganosiloxano (1) presenta:

(i) unidades siloxilo de fórmula:



en la cual:

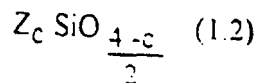
- T es un grupo alquénilo,

- Z es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, y así como entre los grupos arilo,

- a es 1 ó 2, b es 0, 1 ó 2 y a + b se encuentra comprendido entre 1 y 3,

ES 2 321 674 T3

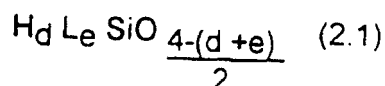
y (2i) eventualmente otras unidades siloxilo de fórmula:



en la cual Z tiene el mismo significado que anteriormente y c tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizada** porque el poliorganosiloxano (2) comprende:

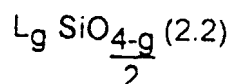
(i) unidades siloxilo de fórmula:



en la cual:

- L es un grupo hidrocarbonado monovalente, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y elegido entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono ambos inclusive, eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, y así como entre los grupos arilo,
- d es 1 ó 2, e es 0, 1 ó 2, d + e tiene un valor comprendido entre 1 y 3,

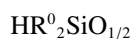
y (2i) eventualmente otras unidades siloxilo de fórmula media:



en la cual L tiene el mismo significado que anteriormente y g tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizada** porque el aceite (1) tiene una viscosidad comprendida entre 200 y 10000 mPa.s.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizada** porque el poliorganosiloxano alargador (6) presenta unidades siloxilo terminales



con

R⁰ idénticos o diferentes entre si y que corresponden a un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆ y/o arilo sustituido o no.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizada** porque el neutralizante (7) es una carga de sílice, tal como cuarzo triturado.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada** porque el promotor de adherencia (4) comprende uno al menos de los compuestos siguientes:

(4.1) γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,

(4.2) 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

(4.3) titanato de butilo.

17. Sistema bicomponente precursor de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, **caracterizado**:

- porque se presenta en dos partes A y B distintas destinadas para ser mezcladas para formar la composición,

ES 2 321 674 T3

- y porque una de estas partes A y B comprende el catalizador (3) y una sola clase (1) ó (2) de poliorganosiloxano,
- porque la parte A ó B que contiene el poliorganosiloxano (2) está exenta de compuesto (4.3) del promotor (4) y la parte A ó B que incluye el compuesto (4.1) del promotor (4) no comprende el catalizador (3), y
- porque la carga tratada *in situ* está presente en la o las partes A y B que contienen el poliorganosiloxano (1).

5

10

18. Soporte fibroso tejido, tricotado, o no tejido, enlucido por una o las dos caras mediante una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16 o por un sistema bicomponente según la reivindicación 17.

15

19. Bolsa hinchable para la protección de un ocupante de vehículo, formado a partir de un tejido enlucido según la reivindicación 18.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65