

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 370**

51 Int. Cl.:
C08L 83/04 (2006.01)
B32B 25/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06720066 .7**
96 Fecha de presentación: **01.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1856206**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **PELÍCULA DE RESINA DE SILICONA REFORZADA Y PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN.**

30 Prioridad:
16.02.2005 US 653306 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.02.2012

73 Titular/es:
**DOW CORNING CORPORATION
2200 WEST SALZBURG ROAD
MIDLAND, MI 48686-0994, US y
DOW CORNING TORAY CO., LTD.**

72 Inventor/es:
**BAILEY, Debbie;
KATSOULIS, Dimitris, Elias;
SUTO, Michitaka y
ZHU, Bizhong**

74 Agente: **Aznárez Urbietta, Pablo**

ES 2 375 370 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

Película de resina de silicona reforzada y procedimiento para su preparación

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una película de resina de silicona reforzada y, más en particular, a un procedimiento que incluye impregnar un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación que incluye una resina de silicona y calentar el refuerzo de fibras impregnado para endurecer la resina de silicona. La presente invención también se refiere a una película de resina de silicona reforzada preparada de acuerdo con este procedimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Las resinas de silicona son útiles en diversas aplicaciones gracias a su combinación única de propiedades, incluyendo una alta estabilidad térmica, buena resistencia a la humedad, excelente flexibilidad, alta resistencia al oxígeno, baja constante dieléctrica y alta transparencia. Por ejemplo, las resinas de silicona se utilizan ampliamente como revestimientos protectores o dieléctricos en la industria del automóvil, la electrónica, de construcción, de electrodomésticos y aeroespacial.
- 15 Aunque se pueden utilizar revestimientos de resina de silicona para proteger, aislar o unir diversos sustratos, las películas de resina de silicona libres tienen una utilidad limitada debido a su baja resistencia al desgarro, alta fragilidad, baja temperatura de transición vítrea y alto coeficiente de dilatación térmica. Por consiguiente, existe la necesidad de películas de resina de silicona libre que presenten mejores propiedades mecánicas y térmicas.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 20 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una película de resina de silicona reforzada, que comprende las etapas de:
- impregnar un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación que incluye una resina de silicona; y
 - calentar el refuerzo de fibras impregnado a una temperatura suficiente para endurecer la resina de silicona;
- 25 comprendiendo la película de resina de silicona reforzada del 10 al 99% (en peso) de la resina de silicona endurecida y teniendo la película un espesor de entre 15 y 500 μm .

La presente invención también se refiere a una película de resina de silicona reforzada preparada de acuerdo con el procedimiento arriba mencionado.

- 30 La película de resina de silicona reforzada de la presente invención tiene bajo coeficiente de dilatación térmica, alta resistencia a la tracción y módulo alto en comparación con una película de resina de silicona no reforzada preparada a partir de la misma composición de silicona. Además, aunque la película de resina de silicona reforzada y la no reforzada tienen temperaturas de transición vítrea comparables, la película reforzada muestra un cambio de módulo mucho menor en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición vítrea.

- 35 La película de resina de silicona reforzada de la presente invención es útil en aquellas aplicaciones donde se requieren películas de alta estabilidad térmica, flexibilidad, resistencia mecánica y transparencia. Por ejemplo, la película de resina de silicona se puede utilizar como componente integral de dispositivos de visualización flexibles, células solares, placas electrónicas flexibles, pantallas táctiles, papeles pintados ignífugos y ventanas resistentes a los impactos. La película también es un sustrato adecuado para electrodos transparentes y no transparentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 40 Tal como se utiliza aquí, el concepto "libre de insaturación alifática" significa que el grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido con halógeno no contiene ningún enlace doble carbono-carbono ni triple carbono-carbono alifático. Además, el concepto "mol% de grupos R^2 de la resina de silicona son alqueno" se define como la proporción entre la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio en la resina de silicona y la cantidad total en moles de grupos R^2 en la resina multiplicada por 100. Por otro lado, el concepto "mol% de grupos R^4 de la resina de organohidrogenopolisiloxano son organosililalquilo" se define como la proporción entre la cantidad en moles de grupos organosililalquilo unidos al silicio en la resina de silicona y la cantidad total en moles de grupos R^4 en la resina multiplicada por 100. Además, el concepto "mol% de grupos R^5 de la resina de silicona son hidrógeno" se define como la proporción entre la cantidad en moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio en la resina de silicona y la cantidad total de moles de grupos R^5 en la resina multiplicada por 100.
- 50 Un procedimiento para preparar una película de resina de silicona reforzada de acuerdo con la presente invención incluye los pasos de:

impregnar un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación que incluye una resina de silicona; y

calentar el refuerzo de fibras impregnado a una temperatura suficiente para endurecer la resina de silicona; comprendiendo la película de resina de silicona reforzada del 10 al 99% (en peso) de la resina de silicona endurecida y teniendo la película un espesor de entre 15 y 500 μm .

5

En el primer paso del procedimiento de preparación de una película de resina de silicona reforzada, se impregna un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación que incluye una resina de silicona.

10

15

La composición de silicona endurecible por hidrosililación puede ser cualquier composición de silicona endurecible por hidrosililación que comprenda una resina de silicona. Estas composiciones contienen típicamente una resina de silicona con grupos alqueno unidos al silicio o átomos de hidrógeno unidos al silicio, un agente reticulante con átomos de hidrógeno unidos al silicio o grupos alqueno unidos al silicio capaces de reaccionar con los grupos alqueno unidos al silicio o con los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina y un catalizador de hidrosililación. La resina de silicona consiste típicamente en un copolímero que contiene unidades siloxano T y/o Q en combinación con unidades de siloxano M y/o D. Además, la resina de silicona puede ser una resina de silicona modificada con caucho tal como se describe más abajo en relación con la quinta y la sexta realización de la composición de silicona.

20

De acuerdo con una primera realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A) una resina de silicona de fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I), donde R^1 es un hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o un hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula; (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en una cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.

25

El componente (A) consiste al menos en una resina de silicona de fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I), donde R^1 es un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula.

30

35

Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con halógeno representados por R^1 no presentan insaturaciones alifáticas y típicamente tienen de 1 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con halógeno acíclicos, que contienen al menos 3 átomos de carbono, pueden tener estructura ramificada o no ramificada. Ejemplos de grupos hidrocarbilo representados por R^1 incluyen, de forma no limitativa, alquilo tal como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo y metilciclohexilo; arilo tal como fenilo y naftilo; alcarilo tal como toloilo y xililo; y aralquilo tal como bencilo y fenetilo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo sustituidos con halógeno representados por R^1 incluyen, de forma no limitativa, 3,3,3-trifluoropropilo, 3-cloropropilo, clorofenilo, diclorofenilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo y 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo.

40

Los grupos alqueno representados por R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, tienen típicamente de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 6 átomos de carbono y como ejemplos se incluyen, de forma no limitativa, vinilo, alilo, butenilo, hexenilo y octenilo.

45

50

En la fórmula (I) de la resina de silicona, los subíndices w , x , y , y z son fracciones molares. El subíndice w tiene típicamente un valor de 0 a 0,8, alternativamente de 0,02 a 0,75, alternativamente de 0,05 a 0,3; el subíndice x tiene típicamente un valor de 0 a 0,6, alternativamente de 0 a 0,45, alternativamente de 0 a 0,25; el subíndice y tiene típicamente un valor de 0 a 0,99, alternativamente de 0,25 a 0,8, alternativamente de 0,5 a 0,8; el subíndice z tiene típicamente un valor de 0 a 0,35, alternativamente de 0 a 0,25, alternativamente de 0 a 0,15. Además, la relación $y+z/(w+x+y+z)$ tiene típicamente un valor de 0,2 a 0,99, alternativamente de 0,5 a 0,95, alternativamente de 0,65 a 0,9. Además, la relación $w+x/(w+x+y+z)$ tiene típicamente un valor de 0,01 a 0,80, alternativamente de 0,05 a 0,5, alternativamente de 0,1 a 0,35.

Típicamente, al menos un 50 mol%, alternativamente al menos un 65 mol%, alternativamente al menos un 80 mol% de los grupos R^2 de la resina de silicona son alqueno.

55

La resina de silicona tiene típicamente un peso molecular promedio en número (M_n) de 500 a 50.000, alternativamente de 500 a 10.000, alternativamente de 1.000 a 3.000, determinándose el peso molecular mediante cromatografía de filtración en gel empleando un detector de difusión láser luminoso de ángulo pequeño, o un detector de índice de refracción y estándares de resina de silicona (MQ).

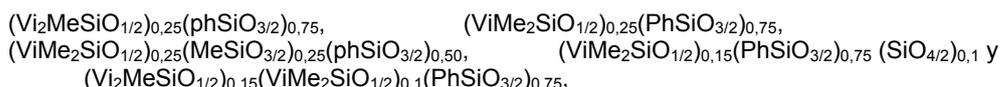
ES 2 375 370 T3

La viscosidad de la resina de silicona a 25°C oscila típicamente entre 0,01 y 100.000 Pa·s, alternativamente entre 0,1 y 10.000 Pa·s, alternativamente entre 1 y 100 Pa·s.

La resina de silicona contiene típicamente menos del 10% (p/p), alternativamente menos del 5% (p/p), alternativamente menos del 2% (p/p), de grupos hidroxilo unidos al silicio, determinándose este contenido mediante ²⁹Si-NMR.

- 5 La resina de silicona contiene unidades R¹SiO_{3/2} (es decir, unidades T) y/o unidades SiO_{4/2} (es decir, unidades Q) en combinación con unidades R¹R²₂SiO_{1/2} (es decir, unidades M) y/o unidades R²₂SiO_{2/2} (es decir, unidades D), teniendo R¹ y R² los significados descritos e ilustrados más arriba. Por ejemplo, la resina de silicona puede ser una resina DT, una resina MT, una resina MDT, una resina DTQ, una resina MTQ, una resina MDTQ, una resina DQ, una resina MQ, una resina DTQ, una resina MTQ o una resina MDQ.

- 10 Ejemplos de resinas de silicona incluyen, de forma no limitativa, resinas con las siguientes fórmulas:



siendo Me metilo, Vi vinilo y Ph fenilo, e indicando los subíndices numéricos fuera de los paréntesis fracciones molares.

- 15 Además, en las estas fórmulas, la secuencia de unidades no está especificada.

El componente (A) puede consistir en una resina de silicona simple o en una mezcla de dos o más resinas de silicona diferentes, cada una de ellas como se describe más arriba.

- 20 Son bien conocidos procedimientos para preparar resinas de silicona en la técnica; muchas de estas resinas se pueden adquirir comercialmente. Las resinas de silicona se preparan típicamente cohidrolizando la mezcla apropiada de precursores de clorosilano en un disolvente orgánico tal como tolueno. Por ejemplo, se puede preparar una resina de silicona que consiste esencialmente en unidades R¹R²₂SiO_{1/2} y unidades R¹SiO_{3/2} cohidrolizando un compuesto de fórmula R¹R²₂SiCl y un compuesto de fórmula R¹SiCl₃ en tolueno, teniendo R¹ y R² los significados descritos e ilustrados más arriba. El ácido clorhídrico acuoso y el hidrolizado de silicona se separan. El hidrolizado se lava con agua para eliminar el ácido residual y se calienta en presencia de un catalizador de condensación suave para "dar cuerpo" a la resina hasta la viscosidad requerida. Si así se desea, la resina se puede tratar adicionalmente con un catalizador de condensación en un disolvente orgánico para reducir el contenido de grupos hidroxilo unidos al silicio. Alternativamente, como materiales de partida en la reacción de cohidrólisis se pueden utilizar silanos que contienen grupos hidrolizables diferentes de cloro, tales como -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, NHCOCH₃ y -SCH₃. Las propiedades de los productos de resina dependen de los tipos de silano, de la proporción molar de silanos, del grado de condensación y de las condiciones de procesamiento.

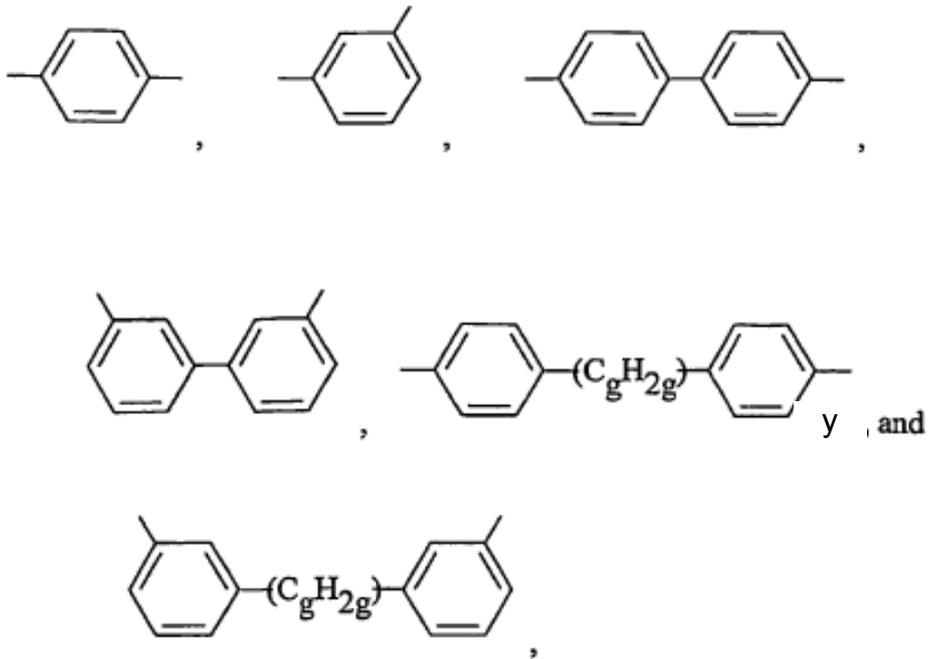
El componente (B) consiste al menos en un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en una cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona del componente (A).

- 35 El compuesto de organosilicio tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula, alternativamente al menos tres átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula. En general se entiende que la reticulación se produce cuando la suma de la cantidad media de grupos alqueno por molécula del componente (A) y la cantidad media de átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula del componente (B) es superior a cuatro.

- 40 El compuesto de organosilicio puede ser un organohidrogenosilano o un organohidrogenosiloxano. El organohidrogenosilano puede ser un monosilano, disilano, trisilano o polisilano. Similarmente, el organohidrogenosiloxano puede ser un disiloxano, trisiloxano o polisiloxano. La estructura del compuesto de organosilicio puede ser lineal, ramificada, cíclica o resinosa. Los ciclosilanos y ciclosiloxanos tienen típicamente de 3 a 12 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 10 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 4 átomos de silicio. En los polisilanos y polisiloxanos acíclicos, los átomos de hidrógeno unidos al silicio pueden estar situados en posiciones terminales, laterales o en ambas posiciones.

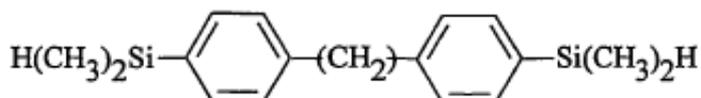
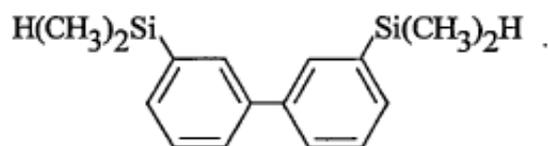
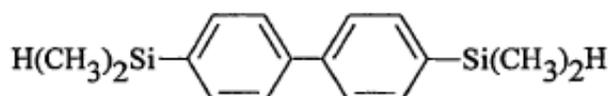
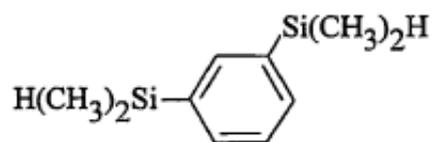
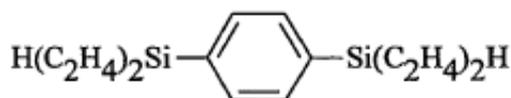
- 45 Ejemplos de organohidrogenosilanos incluyen, de forma no limitativa, difenilsilano, 2-cloroetilsilano, bis[(p-dimetilsilil)fenil]éter, 1,4-dimetildisililetano, 1,3,5-tris(dimetilsilil)benceno, 1,3,5-trimetil-1,3,5-trisilano, poli(metilsilil)fenileno y poli(metilsilil)metileno.

- 50 El organohidrogenosilano también puede tener la fórmula HR¹₂Si-R³-SiR¹₂H, siendo R¹ un grupo hidrocarbilo(C₁-C₁₀) o hidrocarbilo(C₁-C₁₀) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, y R³ es un grupo hidrocarbilo sin insaturaciones alifáticas cuya fórmula se selecciona de entre:

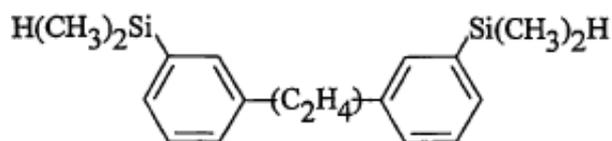


donde g tiene un valor de 1 a 6. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con halógeno representados por R^1 tienen el significado definido e ilustrado más arriba en relación con la resina de silicona del componente (A).

5 Ejemplos de organohidrogenosilanos de fórmula $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$, donde R^1 y R^3 tienen los significados descritos e ilustrados más arriba, incluyen, de forma no limitativa, silanos de las siguientes fórmulas:

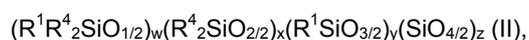


y , and



5 Ejemplos de organohidrogenosiloxanos incluyen, de forma no limitativa, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano, fenil-tris(dimetilsiloxi)silano, 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, un poli(metilhidrogenosiloxano) terminado en trimetilsiloxi, un poli(dimetilsiloxano/metilhidrogenosiloxano) terminado en trimetilsiloxi, un poli(metilhidrogenosiloxano) terminado en dimetilhidrogenosiloxi y una resina consistente esencialmente en unidades $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$, unidades $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ y unidades $\text{SiO}_{4/2}$, con Me igual a metilo.

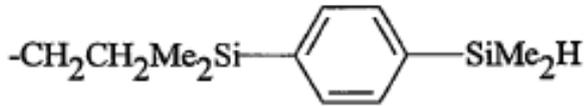
El organohidrogenosiloxano también puede consistir en una resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula (II)



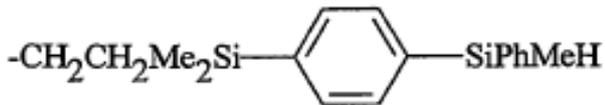
10 donde R^1 es un grupo hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^4 es R^1 o un grupo organosililalquilo con al menos un átomo de hidrógeno unido al silicio, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$

tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que al menos el 50 mol% de grupos R^4 sean organosililalquilo.

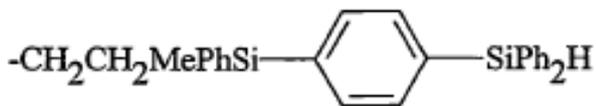
5 Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con halógeno representados por R^1 tienen el significado definido e ilustrado más arriba en relación con la resina de silicona del componente (A). Ejemplos de grupos organosililalquilo representados por R^4 incluyen, de forma no limitativa, aquellos de las siguientes fórmulas:



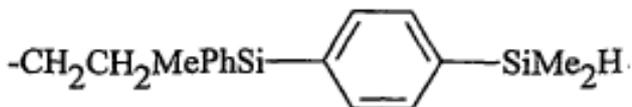
,



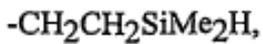
,

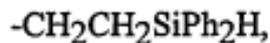


,



,





$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiPh(OSiMePhH)}_2$, donde Me es metilo y Ph es fenilo y teniendo el subíndice n un valor de 2 a 10.

5 En la fórmula (II) de la resina de organohidrogenopolisiloxano, los subíndices w, x, y, y z son fracciones molares. El subíndice w tiene típicamente un valor de 0 a 0,8, alternativamente de 0,02 a 0,75, alternativamente de 0,05 a 0,3; el subíndice x tiene típicamente un valor de 0 a 0,6, alternativamente de 0 a 0,45, alternativamente de 0 a 0,25; el subíndice y tiene típicamente un valor de 0 a 0,99, alternativamente de 0,25 a 0,8, alternativamente de 0,5 a 0,8; el subíndice z tiene típicamente un valor de 0 a 0,35, alternativamente de 0 a 0,25, alternativamente de 0 a 0,15. Además, la relación $y+z/(w+x+y+z)$ tiene típicamente un valor de 0,2 a 0,99, alternativamente de 0,5 a 0,95, alternativamente de 0,65 a 0,9. Por otro lado, la relación $w+x/(w+x+y+z)$ tiene típicamente un valor de 0,01 a 0,80, alternativamente de 0,05 a 0,5, alternativamente de 0,1 a 0,35.

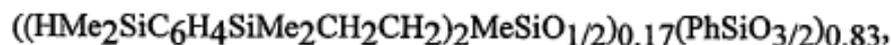
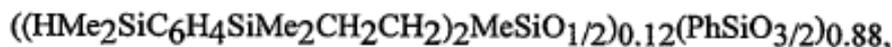
10 Típicamente, al menos un 50 mol%, alternativamente al menos un 65 mol%, alternativamente al menos un 80 mol% de grupos R^4 en la resina de organohidrogenopolisiloxano son grupos organosililalquilo con al menos un átomo de hidrógeno unido al silicio.

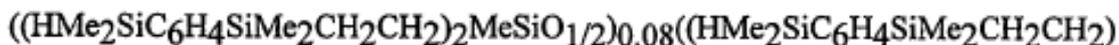
15 La resina de organohidrogenopolisiloxano tiene típicamente un peso molecular promedio en número (M_n) de 500 a 50.000, alternativamente de 500 a 10.000, alternativamente de 1.000 a 3.000, determinándose el peso molecular mediante cromatografía de filtración en gel empleando un detector de difusión láser luminoso de ángulo pequeño o un detector de índice de refracción y estándares de resina de silicona (MQ).

20 La resina de organohidrogenopolisiloxano contiene típicamente menos del 10% (p/p), alternativamente menos del 5% (p/p), alternativamente menos del 2% (p/p), de grupos hidroxilo unidos al silicio, determinándose este contenido mediante $^{29}\text{Si-NMR}$.

25 La resina de organohidrogenopolisiloxano contiene unidades $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ (es decir, unidades T) y/o unidades $\text{SiO}_{4/2}$ (es decir, unidades Q) en combinación con unidades $\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiO}_{1/2}$ (es decir, unidades M) y/o unidades $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$ (es decir, unidades D), teniendo R^1 y R^4 los significados descritos e ilustrados más arriba. Por ejemplo, la resina de organohidrogenopolisiloxano puede ser una resina DT, una resina MT, una resina MDT, una resina DTQ, una resina MTQ, una resina MDTQ, una resina DQ, una resina MQ, una resina DTQ, una resina MTQ o una resina MDQ.

Ejemplos de resinas de organohidrogenopolisiloxano incluyen, de forma no limitativa, resinas de las siguientes fórmulas:





$(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,86}$, siendo Me metilo y Ph fenilo, representando C_6H_4 un grupo parafenileno e indicando los subíndices numéricos fuera de los paréntesis fracciones molares. Además, en estas fórmulas, la secuencia de unidades no está especificada.

- 5 El componente (B) puede ser un compuesto de organosilicio simple o una mezcla que comprende dos o más compuestos de organosilicio diferentes, cada uno tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el componente (B) puede ser un organohidrogenosilano simple, una mezcla de dos organohidrogenosilanos diferentes, un organohidrogenosiloxano simple, una mezcla de dos organohidrogenosiloxanos diferentes o una mezcla de un organohidrogenosilano y un organohidrogenosiloxano. En particular, el componente (B) puede consistir en una mezcla
10 que comprende al menos un 0,5% (p/p), alternativamente al menos un 50% (p/p), alternativamente al menos un 75% (p/p), con respecto al peso total del componente (B), de la resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula (II) y un organohidrogenosilano y/u organohidrogenosiloxano, este último diferente de la resina de organohidrogenopolisiloxano.

- La concentración del componente (B) es suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona del componente (A). La cantidad exacta de componente (B) depende del alcance del endurecimiento deseado, que generalmente aumenta al
15 aumentar la proporción entre la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (B) y la cantidad en moles de grupos alqueno del componente (A). La concentración del componente (B) es típicamente suficiente para proporcionar de 0,4 a 2 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, alternativamente de 0,8 a 1,5 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, alternativamente de 0,9 a 1,1 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, por mol de grupos alqueno del componente (A).

- 20 En la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar compuestos de organosilicio que contienen átomos de hidrógeno unidos al silicio. Por ejemplo, se pueden preparar organohidrogenosilanos mediante reacción de reactivos de Grignard con haluros de alquilo o de arilo. En particular, se pueden preparar organohidrogenosilanos de fórmula $\text{HR}^1_2\text{SiR}^3\text{-SiR}^1_2\text{H}$ tratando un dihaluro de arilo de fórmula R^3X_2 con magnesio, en éter, para producir el reactivo de Grignard correspondiente y tratando después el reactivo de Grignard con un clorosilano de fórmula HR^1_2SiCl , teniendo R^1 y R^3 los
25 significados descritos e ilustrados más arriba.

También son conocidos en la técnica procedimientos para preparar organohidrogenosiloxanos, tales como hidrólisis y condensación de organohalosilanos.

- Además, la resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula (II) se puede preparar sometiendo a reacción (a) una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (I) con (b) un compuesto de organosilicio que
30 tiene un promedio de dos a cuatro átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y un peso molecular inferior a 1.000, en presencia de (c) un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, (d) un disolvente orgánico, siendo R^1 un grupo hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w/x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la
35 condición de que la resina de silicona (a) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio en (b) y los grupos alqueno en (a) sea de 1,5 a 5.

- La resina de silicona (a) es tal como se ha descrito e ilustrado anteriormente en relación con el componente (A) de la composición de silicona. La resina de silicona (a) puede ser igual o diferente a la resina de silicona utilizada como
40 componente (A) en la composición de silicona endurecible por hidrosililación.

- El compuesto de organosilicio (b) es al menos un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de dos a cuatro átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula. Alternativamente, el compuesto de organosilicio tiene un promedio de dos a tres átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula. El compuesto de organosilicio tiene típicamente un
45 peso molecular inferior a 1.000, alternativamente inferior a 750, alternativamente inferior a 500. Los grupos orgánicos unidos al silicio en el compuesto de organosilicio se seleccionan de entre grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo sustituidos con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, que son los descritos e ilustrados más arriba en relación con R^1 en la fórmula de la resina de silicona del componente (A).

- El compuesto de organosilicio (b) puede ser un organohidrogenosilano o un organohidrogenosiloxano. El organohidrogenosilano puede ser un monosilano, disilano, trisilano o polisilano. Similarmente, el organohidrogenosiloxano puede ser un disiloxano, trisiloxano o polisiloxano. La estructura del compuesto de organosilicio puede ser lineal, ramificada o cíclica. Los ciclosilanos y ciclosiloxanos tienen típicamente de 3 a 12 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 10 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 4 átomos de silicio. En los polisilanos y polisiloxanos acíclicos, los átomos de hidrógeno unidos al silicio pueden estar situados en posición terminal, lateral o en
50 ambas posiciones.

- 55 Ejemplos de organohidrogenosilanos incluyen, de forma no limitativa, difenilsilano, 2-cloroetilsilano, bis[(p-dimetilsilil)fenil]éter, 1,4-dimetildisililetano, 1,3,5-tris(dimetilsilil)benzeno y 1,3,5-trimetil-1,3,5-trisilano. El

ES 2 375 370 T3

organohidrogenosilano también puede tener la fórmula $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$, teniendo R^1 y R^3 los significados descritos e ilustrados más arriba.

Ejemplos de organohidrogenosiloxanos incluyen, de forma no limitativa, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano, fenil-tris(dimetilsiloxi)silano y 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano.

5 El compuesto de organosilicio (b) puede ser un compuesto de organosilicio simple o una mezcla que comprende dos o más compuestos de organosilicio diferentes, cada uno como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el componente (B) puede ser un organohidrogenosilano simple, una mezcla de dos organohidrogenosilanos diferentes, un organohidrogenosiloxano simple, una mezcla de dos organohidrogenosiloxanos diferentes o una mezcla de un organohidrogenosilano y un organohidrogenosiloxano.

10 Son bien conocidos en la técnica procedimientos para preparar organohidrogenosilanos, tales como la reacción de reactivos de Grignard con haluros de alquilo o arilo. Similarmente, también son bien conocidos en la técnica procedimientos para preparar organohidrogenosiloxanos, tales como hidrólisis y condensación de organohalosilanos.

15 El catalizador de hidrosililación (c) puede ser cualquiera de los catalizadores de hidrosililación conocidos que comprenden un metal del grupo del platino (es decir, platino, rodio, rutenio, paladio, osmio e iridio) o un compuesto que contiene un metal del grupo del platino. Preferentemente, el metal del grupo del platino es platino debido a su alta actividad en las reacciones de hidrosililación.

Los catalizadores de hidrosililación incluyen complejos de ácido cloroplatinico y algunos organosiloxanos que contienen vinilo dados a conocer por Willing en US 3.419.593, que se incorpora aquí por referencia. El producto de reacción de ácido cloroplatinico y 1,3-dietenil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano es un catalizador de este tipo.

20 El catalizador de hidrosililación también puede ser un catalizador de hidrosililación soportado que comprende un soporte sólido cuya superficie incluye un metal del grupo del platino. Un catalizador soportado se puede separar convenientemente del producto de resina de organohidrogenopolisiloxano, por ejemplo filtrando la mezcla de reacción. Ejemplos de catalizadores soportados incluyen, de forma no limitativa, platino/carbono, paladio/carbono, rutenio/carbono, rodio/carbono, platino/sílice, paladio/sílice, platino/alúmina, paladio/alúmina y rutenio/alúmina.

25 El disolvente orgánico (d) consiste al menos en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico aprótico o aprótico dipolar que no reaccione con la resina de silicona (a), con el compuesto de organosilicio (b) o con la resina de organohidrogenopolisiloxano bajo las condiciones del presente procedimiento, y que sea miscible con los componentes (a), (b) y la resina de organohidrogenopolisiloxano.

30 Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen, de forma no limitativa, hidrocarburos alifáticos saturados tales como n-pentano, hexano, n-heptano, isooctano y dodecano; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano y ciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y mesitileno; éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano (THF) y dioxano; cetonas tales como metil isobutil cetona (MIBK); haloalcanos tales como tricloroetano; e hidrocarburos aromáticos halogenados tales como bromobenceno y clorobenceno. El disolvente orgánico (d) puede ser un disolvente orgánico simple o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos diferentes, cada uno tal como el descrito más arriba.

35 La reacción se puede llevar a cabo en cualquier reactor estándar adecuado para las reacciones de hidrosililación. Reactores adecuados incluyen aquellos de vidrio y de vidrio revestidos de teflón. Preferentemente, el reactor está equipado con un medio de agitación tal como un agitador. Además, la reacción se lleva a cabo preferentemente bajo una atmósfera inerte, como de nitrógeno o argón, en ausencia de humedad.

40 La resina de silicona, el compuesto de organosilicio, el catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, el disolvente orgánico, se pueden combinar en cualquier orden. Típicamente, el compuesto de organosilicio (b) y el catalizador de hidrosililación (c) se combinan antes de introducir la resina de silicona (a) y, opcionalmente, el disolvente orgánico (d).

La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 150°C, alternativamente desde temperatura ambiente (~23±2°C) a 115°C. Cuando la temperatura es inferior a 0°C, la velocidad de reacción suele ser muy lenta.

45 El tiempo de reacción depende de varios factores, tales como la estructura de la resina de silicona y el compuesto de organosilicio y la temperatura. El tiempo de reacción oscila típicamente ente 1 y 24 horas a una temperatura desde temperatura ambiente (~23±2°C) a 150°C. El tiempo de reacción óptimo se puede determinar mediante experimentación rutinaria utilizando los procedimientos expuestos más abajo en el apartado "Ejemplos".

50 La proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio del compuesto de organosilicio (b) y los grupos alqueno de la resina de silicona (a) oscila típicamente entre 1,5 y 5, alternativamente entre 1,75 y 3, alternativamente entre 2 y 2,5.

La concentración del catalizador de hidrosililación (c) es suficiente para catalizar la reacción de adición de la resina de silicona (a) al compuesto de organosilicio (b). Típicamente, la concentración del catalizador de hidrosililación (c) es suficiente para proporcionar de 0,1 a 1.000 ppm de un metal del grupo del platino, alternativamente de 1 a 500 ppm de un metal del grupo del platino, alternativamente de 5 a 150 ppm de un metal del grupo del platino, con respecto al peso

combinado de la resina de silicona (a) y el compuesto de organosilicio (b). La velocidad de reacción es muy baja por debajo de 0,1 ppm de metal del grupo del platino. El uso de más de 1.000 ppm de metal del grupo del platino no conduce a ningún aumento apreciable de la velocidad de reacción y, en consecuencia, es antieconómico.

5 La concentración de disolvente orgánico (d) oscila típicamente entre el 0 y el 99% (p/p), alternativamente entre el 30 y el 80% (p/p), alternativamente entre el 45 y el 60% (p/p), con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

10 La resina de organohidrogenopolisiloxano se puede utilizar sin aislamiento o purificación en la primera realización de la composición de silicona endurecible por hidrosililación o la resina se puede separar de la mayor parte del disolvente mediante métodos de evaporación convencionales. Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede calentar bajo presión reducida. Además, cuando el catalizador de hidrosililación utilizado para preparar la resina de organohidrogenopolisiloxano es un catalizador soportado tal como se ha descrito más arriba, la resina se puede separar fácilmente del catalizador de hidrosililación filtrando la mezcla de reacción. Sin embargo, cuando la resina de organohidrogenopolisiloxano no se separa del catalizador de hidrosililación utilizado para preparar la resina, el catalizador se puede utilizar como componente (C) de la primera realización de la composición de silicona endurecible por hidrosililación.

15 El componente (C) de la composición de silicona endurecible por hidrosililación consiste en al menos en un catalizador de hidrosililación que promueve la reacción de adición del componente (A) al componente (B). El catalizador de hidrosililación puede ser cualquiera de los catalizadores de hidrosililación conocidos que comprenden un metal del grupo del platino, un compuesto que contiene un metal del grupo del platino o un catalizador que contiene un metal del grupo del platino microencapsulado. Los metales del grupo del platino incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, osmio e iridio.
20 Preferentemente, el metal del grupo del platino es platino debido a su alta actividad en las reacciones de hidrosililación.

Los catalizadores de hidrosililación preferentes incluyen los complejos de ácido cloroplatínico y algunos organosiloxanos que contienen vinilo dados a conocer por Willing en la patente US 3.419.593, que se incorpora aquí por referencia. El producto de reacción de ácido cloroplatínico y 1,3-dietenil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano es un catalizador de este tipo.

25 El catalizador de hidrosililación también puede ser un catalizador que contiene un metal del grupo del platino microencapsulado, comprendiendo un metal del grupo del platino encapsulado en una resina termoplástica. Las composiciones que contienen catalizadores de hidrosililación microencapsulados son estables durante periodos de tiempo prolongados, típicamente varios meses o más, bajo condiciones ambientales; sin embargo, se endurece relativamente rápido a temperaturas por encima del punto de fusión o ablandamiento de la(s) resina(s) termoplástica(s). En la técnica son conocidos catalizadores de hidrosililación microencapsulados y métodos para su preparación, por
30 ejemplo de la patente US 4.766.176 y referencias citadas en la misma y en la patente US 5.017.654.

El componente (C) puede ser un catalizador de hidrosililación simple o una mezcla de dos o más catalizadores distintos que se diferencian al menos en una propiedad tal como estructura, forma, metal del grupo del platino, ligando de formación de complejo y resina termoplástica.

35 La concentración del componente (C) es aquella suficiente para catalizar la reacción de adición del componente (A) al componente (B). Típicamente, la concentración del componente (C) es suficiente para proporcionar de 0,1 a 1.000 ppm de un metal del grupo del platino, preferentemente de 1 a 500 ppm de un metal del grupo del platino, de forma especialmente preferente de 5 a 150 ppm de un metal del grupo del platino, con respecto al peso combinado de los componentes (A) y (B). La velocidad de reacción es muy baja, por debajo de 0,1 ppm de metal del grupo del platino. El uso de más de 1.000 ppm de metal del grupo del platino no conduce a un aumento apreciable de la velocidad de
40 reacción y, en consecuencia, es antieconómico.

De acuerdo con una segunda realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A') una resina de silicona de fórmula $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w (R^5_2SiO_{2/2})_x (R^5SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ (III) donde R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^5 es R^1 o -H, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$
45 tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula; (B') un compuesto de organosilicio con un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.

50 El componente (A') es al menos una resina de silicona de fórmula $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w (R^5_2SiO_{2/2})_x (R^5SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ (III) donde R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^5 es R^1 o -H, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula. En la fórmula (III), R^1 , w , x , y , z , $y+z/(w+x+y+z)$ y $w+x/(w+x+y+z)$ tienen los significados descritos e ilustrados
55 anteriormente en relación con la resina de silicona de fórmula (I).

Típicamente, al menos un 50 mol%, alternativamente al menos un 65 mol%, alternativamente al menos un 80 mol% de los grupos R^5 de la resina de silicona son hidrógeno.

ES 2 375 370 T3

La resina de silicona tiene típicamente un peso molecular promedio en número (M_n) de 500 a 50.000, alternativamente de 500 a 10.000, alternativamente de 1.000 a 3.000, determinándose el peso molecular mediante cromatografía de filtración en gel empleando un detector de difusión láser luminoso de ángulo pequeño, o un detector de índice de refracción y estándares de resina de silicona (MQ).

- 5 La viscosidad de la resina de silicona a 25°C oscila típicamente entre 0,01 y 100.000 Pa·s, alternativamente entre 0,1 y 10.000 Pa·s, alternativamente entre 1 y 100 Pa·s.

La resina de silicona contiene típicamente menos del 10% (p/p), alternativamente menos del 5% (p/p), alternativamente menos del 2% (p/p), de grupos hidroxilo unidos al silicio, determinándose este contenido mediante $^{29}\text{Si-NMR}$.

- 10 La resina de silicona contiene unidades $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ (es decir, unidades T) y/o unidades $\text{SiO}_{4/2}$ (es decir, unidades Q) en combinación con unidades $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$ (es decir, unidades M) y/o unidades $\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2}$ (es decir, unidades D). Por ejemplo, la resina de silicona puede ser una resina DT, una resina MT, una resina MDT, una resina DTQ, una resina MTQ, una resina MDTQ, una resina DQ, una resina MQ, una resina DTQ, una resina MTQ o una resina MDQ.

Ejemplos de resinas de silicona adecuadas para utilizarlas como componente (A') incluyen, de forma no limitativa, aquellas de las siguientes fórmulas:

- 15 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,75}, (\text{HMeSiO}_{2/2})_{0,3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,6}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,1},$ y
 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0,1}(\text{H}_2\text{SiO}_{2/2})_{0,1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,4},$

siendo Me metilo y Ph fenilo, e indicando los subíndices numéricos fuera de los paréntesis fracciones molares.

Además, en estas fórmulas, la secuencia de unidades no está especificada.

- 20 El componente (A') puede consistir en una resina de silicona simple o en una mezcla de dos o más resinas de silicona diferentes, cada una de ellas tal como se describe más arriba.

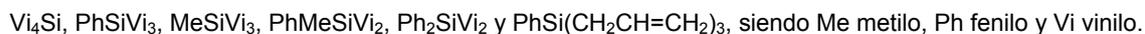
- 25 En la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar resinas de silicona que contienen átomos de hidrógeno unidos a silicio; muchas de estas resinas se pueden adquirir comercialmente. Las resinas de silicona se preparan típicamente cohidrolizando la mezcla apropiada de precursores de clorosilano en un disolvente orgánico tal como tolueno. Por ejemplo, se puede preparar una resina de silicona que consiste esencialmente en unidades $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$ y unidades $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ cohidrolizando un compuesto de fórmula $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiCl}$ y un compuesto de fórmula R^5SiCl_3 en tolueno, teniendo R^1 y R^5 los significados descritos e ilustrados más arriba. El ácido clorhídrico acuoso y el hidrolizado de silicona se separan. El hidrolizado se lava con agua para eliminar el ácido residual y se calienta en presencia de un catalizador de condensación suave no básico para "dar cuerpo" a la resina hasta la viscosidad requerida. Si así se desea, la resina se puede tratar adicionalmente con un catalizador de condensación no básico en un disolvente orgánico para reducir el contenido de grupos hidroxilo unidos al silicio. Alternativamente, como materiales de partida en la reacción de cohidrólisis se pueden utilizar silanos que contienen grupos hidrolizables diferentes de cloro, tales como -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, NHCOCH₃ y -SCH₃. Las propiedades de los productos de resina dependen de los tipos de silano, de la proporción molar de silanos, del grado de condensación y de las condiciones de procesamiento.

- 30 El componente (B') es al menos en un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en una cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona del componente (A').

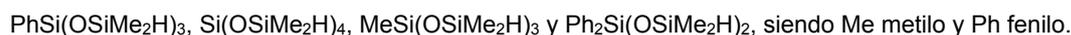
- 35 El compuesto de organosilicio tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula, alternativamente al menos tres grupos alqueno unidos al silicio por molécula. En general se entiende que la reticulación se produce cuando la suma de la cantidad media de átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula del componente (A') y la cantidad media de grupos alqueno unidos al silicio por molécula del componente (B') es superior a cuatro.

- 40 El compuesto de organosilicio puede ser un organosilano o un organosiloxano. El organosilano puede ser un monosilano, disilano, trisilano o polisilano. Similarmente, el organosiloxano puede ser un disiloxano, trisiloxano o polisiloxano. La estructura del compuesto de organosilicio puede ser lineal, ramificada, cíclica o resinosa. Los ciclosilanos y ciclosiloxanos tienen típicamente de 3 a 12 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 10 átomos de silicio, alternativamente de 3 a 4 átomos de silicio. En los polisilanos y polisiloxanos acíclicos, los grupos alqueno unidos al silicio pueden estar situados en posición terminal, lateral o en ambas posiciones.

Ejemplos de organosilanos adecuados para utilizarlos como componente (B') incluyen, de forma no limitativa, los silanos de las siguientes fórmulas:



- 50 Ejemplos de organosiloxanos adecuados para utilizarlos como componente (B') incluyen, de forma no limitativa, los siloxanos de las siguientes fórmulas:



El componente (B') puede ser un compuesto de organosilicio simple o una mezcla que comprende dos o más compuestos de organosilicio diferentes, cada uno tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el componente (B') puede ser un organosilano simple, una mezcla de dos organosilanos diferentes, un organosiloxano simple, una mezcla de dos organosiloxanos diferentes, o una mezcla de un organosilano y un organosiloxano.

- 5 La concentración del componente (B') es la suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona del componente (A'). La cantidad exacta del componente (B') depende del alcance del endurecimiento deseado, que generalmente aumenta al aumentar la proporción entre la cantidad en moles de grupos alqueno unidos al silicio del componente (B') y la cantidad en moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (A'). La concentración del componente (B') es típicamente la suficiente para proporcionar de 0,4 a 2 moles de grupos alqueno unidos al silicio, alternativamente de 0,8 a 1,5 moles de grupos alqueno unidos al silicio, alternativamente de 0,9 a 1,1 moles de grupos alqueno unidos al silicio, por mol de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (A').

Son bien conocidos en la técnica los procedimientos para preparar organosilanos y organosiloxanos que contienen grupos alqueno unidos al silicio; muchos de estos compuestos se pueden adquirir comercialmente.

- 15 El componente (C) de la segunda realización de la composición de silicona es tal como se ha descrito e ilustrado más arriba en relación con el componente (C) de la primera realización.

- 20 De acuerdo con una tercera realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A) una resina de silicona de fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I); (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación; y (D) un caucho de silicona cuya fórmula se selecciona de entre (i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) y (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V); siendo R^1 hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, los subíndices a y b tienen cada uno un valor de 1 a 4, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona y el caucho de silicona (D)(i) tengan en cada caso un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (D)(ii) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (A) sea de 0,01 a 0,5.

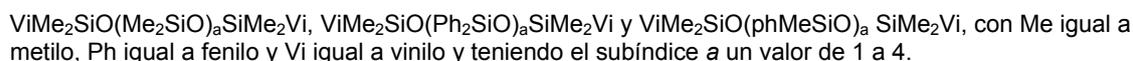
- 30 Los componentes (A), (B) y (C) de la tercera realización de la composición de silicona son tal como se han descrito e ilustrado anteriormente en relación con la primera realización.

- 35 La concentración del componente (B) es la suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona del componente (A). Cuando el componente (D) es (D)(i), la concentración del componente (B) es tal que la proporción entre la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (B) y la suma de la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio del componente (A) y del componente (D)(i) oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1. Además, cuando el componente (D) es (D)(ii), la concentración del componente (B) es tal que la proporción entre la suma de la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (B) y del componente (D)(ii) y la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio del componente (A) oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1.

- 40 El componente (D) es un caucho de silicona cuya fórmula se selecciona entre (i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) y (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V); siendo R^1 un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, y los subíndices a y b tienen cada uno un valor de 1 a 4, con la condición de que el caucho de silicona (D)(i) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y que el caucho de silicona (D)(ii) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula.

- 45 El componente (D)(i) es al menos un caucho de silicona de fórmula $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV), donde R^1 y R^2 tienen los significados descritos e ilustrados más arriba y el subíndice a tiene un valor de 1 a 4, con la condición de que el caucho de silicona (D)(i) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula. Alternativamente, el subíndice a tiene un valor de 2 a 4 o de 2 a 3.

- 50 Ejemplos de cauchos de silicona adecuados para utilizarlos como componente (D)(i) incluyen, de forma no limitativa, aquellos cauchos de silicona de las siguientes fórmulas:



El componente (D)(i) puede ser un caucho de silicona simple o una mezcla que comprende dos o más cauchos de silicona diferentes, teniendo cada uno de ellos la fórmula (IV).

- 55 El componente (D)(ii) es al menos un caucho de silicona de fórmula $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V), donde R^1 y R^5 tienen los significados descritos e ilustrados más arriba y el subíndice b tiene un valor de 1 a 4, con la condición de que

el caucho de silicona (D)(ii) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula. Alternativamente, el subíndice b tiene un valor de 2 a 4 o de 2 a 3.

Ejemplos de cauchos de silicona adecuados para utilizarlos como componente (D)(ii) incluyen, de forma no limitativa, los cauchos de silicona de las siguientes fórmulas:

- 5 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ y $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_2\text{H}$, siendo Me metilo y Ph fenilo y el subíndice b tiene un valor de 1 a 4.

El componente (D)(ii) puede ser un caucho de silicona simple o una mezcla que comprende dos o más cauchos de silicona diferentes, teniendo cada uno de ellos la fórmula (V).

- 10 La proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (A) oscila típicamente entre 0,01 y 0,5, alternativamente entre 0,05 y 0,4, alternativamente entre 0,1 y 0,3.

De la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar cauchos de silicona que contienen grupos alqueno unidos a silicio o átomos de hidrógeno unidos a silicio; muchos de estos compuestos se pueden adquirir comercialmente.

- 15 De acuerdo con una cuarta realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A') una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (III); (B') un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación; y (D) un caucho de silicona cuya fórmula se selecciona entre (i) $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}(\text{R}^2\text{SiO})_a\text{SiR}^2\text{R}^1$ (IV) y (ii) $\text{R}^5\text{R}^1\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1\text{R}^5$ (V); siendo R^1 un grupo hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, los subíndices a y b tienen cada uno un valor de 1 a 4, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona y el caucho de silicona (D)(ii) tengan en cada caso un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (D)(i) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (A') sea de 0,01 a 0,5.

- 25 Los componentes (A'), (B') y (C') de la cuarta realización de la composición de silicona son tal como se han descrito e ilustrado más arriba en relación con la segunda realización, y el componente (D) de la cuarta realización es tal como se ha descrito e ilustrado más arriba en relación con la tercera realización.

- 30 La concentración del componente (B') es suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona del componente (A'). Cuando el componente (D) es (D)(i), la concentración del componente (B') es tal que la proporción entre la suma de la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio del componente (B') y el componente (D)(i) y la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (A') oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1. Además, cuando el componente (D) es (D)(ii), la concentración del componente (B') es tal que la proporción entre la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio del componente (B') y la suma de la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (A') y del componente (D)(ii) oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1.

- 35 La proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (A') oscila típicamente entre 0,01 y 0,5, alternativamente entre 0,05 y 0,4, alternativamente entre 0,1 y 0,3.

- 40 De acuerdo con una quinta realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A'') una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante la reacción de una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (I) y un caucho de silicona de fórmula $\text{R}^5\text{R}^1\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_c\text{SiR}^1\text{R}^5$ (VI) en presencia de un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, un disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, siendo R^1 un grupo hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, c tiene un valor superior a 4 a 1.000, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona (I) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (VI) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (VI) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (I) sea de 0,01 a 0,5; (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona modificada con caucho; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.

- 55 Los componentes (B) y (C) de la quinta realización de la composición de silicona son tal como se han descrito e ilustrado más arriba en relación con la primera realización.

ES 2 375 370 T3

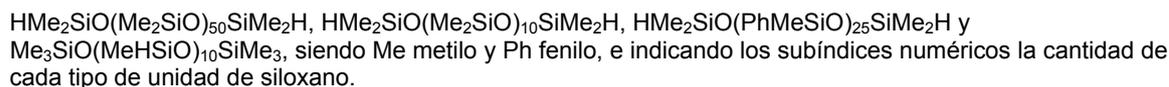
5 La concentración del componente (B) es la suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona modificada con caucho. La concentración del componente (B) es tal que la proporción entre la suma de la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio del componente (B) y el caucho de silicona (VI) y la cantidad de moles de grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (I) oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1.

10 El componente (A'') es una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante reacción de al menos una resina de silicona de fórmula $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) y al menos un caucho de silicona de fórmula $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5$ (VI) en presencia de un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, un disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, teniendo R^1 , R^2 , R^5 , w , x , y , z , $y+z/(w+x+y+z)$ y $w+x/(w+x+y+z)$ los significados descritos e ilustrados más arriba, y teniendo el subíndice c un valor superior a 4 a 1.000.

15 La resina de silicona de fórmula (I) es tal como se ha descrito e ilustrado más arriba en relación con la primera realización de la composición de silicona. Además, el catalizador de hidrosililación y el disolvente orgánico son tal como se han descrito e ilustrado anteriormente en relación con el procedimiento de preparación de la resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula (II). Tal como se utiliza aquí, el término "producto de reacción soluble" significa que, en caso de presencia de un disolvente orgánico, el producto de reacción para la preparación del componente (A'') se puede mezclar con el disolvente orgánico y no forma ningún precipitado o suspensión.

En la fórmula (VI) del caucho de silicona, R^1 y R^5 tienen los significados descritos e ilustrados más arriba y el subíndice c tiene típicamente un valor superior a 4 a 1.000, alternativamente de 10 a 500, alternativamente de 10 a 50.

20 Ejemplos de cauchos de silicona de fórmula (VI) incluyen, de forma no limitativa, cauchos de silicona de las siguientes fórmulas:



25 El caucho de silicona de fórmula (VI) puede ser un caucho de silicona simple o una mezcla de dos o más cauchos de silicona diferentes, teniendo cada uno de ellos la fórmula (VI).

En la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar cauchos de silicona que contienen átomos de hidrógeno unidos al silicio; muchos de estos compuestos se pueden adquirir comercialmente.

30 La resina de silicona (I), el caucho de silicona (VI), el catalizador de hidrosililación y el disolvente orgánico se pueden combinar en cualquier orden. Típicamente, la resina de silicona, el caucho de silicona y el disolvente orgánico se combinan antes de introducir el catalizador de hidrosililación.

La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura entre temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) y $150^\circ C$, alternativamente de entre temperatura ambiente a $100^\circ C$.

35 El tiempo de reacción depende de varios factores, incluyendo las estructuras de la resina de silicona y el caucho de silicona y la temperatura. Típicamente se deja que los componentes reaccionen durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de hidrosililación. Esto significa que típicamente se deja que los componentes reaccionen hasta que al menos un 95 mol%, alternativamente al menos un 98 mol%, alternativamente al menos un 99 mol%, de los átomos de hidrógeno unidos al silicio originalmente presentes en el caucho de silicona se haya consumido en la reacción de hidrosililación, según determinación mediante espectrometría FTIR. El tiempo de reacción oscila típicamente entre 0,5 y 24 horas a una temperatura de temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) a $100^\circ C$. El tiempo de reacción óptimo se puede determinar mediante experimentación rutinaria utilizando los procedimientos expuestos más abajo en la sección "Ejemplos".

La proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (VI) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (I) oscila típicamente entre 0,01 y 0,5, alternativamente entre 0,05 y 0,4, alternativamente entre 0,1 y 0,3.

45 La concentración del catalizador de hidrosililación es la suficiente para catalizar la reacción de adición de la resina de silicona (I) al caucho de silicona (VI). Típicamente, la concentración del catalizador de hidrosililación es suficiente para proporcionar de 0,1 a 1.000 ppm de un metal del grupo del platino, con respecto al peso combinado de la resina y el caucho.

50 La concentración de disolvente orgánico oscila típicamente entre el 0 y el 95% (p/p), alternativamente entre el 10 y el 75% (p/p), alternativamente entre el 40 y el 60% (p/p), con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

La resina de silicona modificada con caucho se puede utilizar sin aislamiento o purificación en la quinta realización de la composición de silicona endurecible por hidrosililación o la resina se puede separar de la mayor parte del disolvente mediante métodos de evaporación convencionales. Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede calentar bajo presión reducida. Además, cuando el catalizador de hidrosililación es un catalizador soportado, tal como se ha descrito

anteriormente, la resina de silicona modificada con caucho se puede separar fácilmente del catalizador de hidrosililación filtrando la mezcla de reacción. Sin embargo, cuando la resina de silicona modificada con caucho no se separa del catalizador de hidrosililación utilizado para preparar la resina, el catalizador se puede utilizar como componente (C) de la quinta realización de la composición de silicona endurecible por hidrosililación.

- 5 De acuerdo con una sexta realización, la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A''') una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante reacción de una resina de silicona de fórmula $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) y un caucho de silicona de fórmula $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) en presencia de un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, un disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, siendo R^1 un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alquenilo, R^5 es R^1 o -H, el subíndice d tiene un valor de más de 4 a 1.000, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona (III) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (VII) tenga un promedio de al menos dos grupos alquenilo unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alquenilo unidos al silicio del caucho de silicona (VII) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (III) sea de 0,01 a 0,5; (B') un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alquenilo unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona modificada con caucho; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.

- 10 Los componentes (B') y (C) de la sexta realización de la composición de silicona son tal como se han descrito e ilustrado más arriba en relación con la segunda realización.

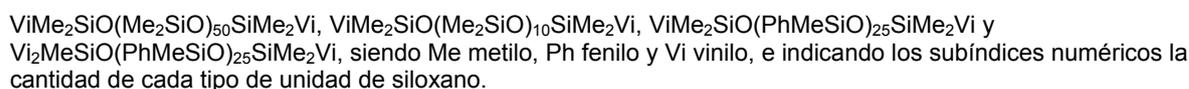
La concentración del componente (B') es la suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona modificada con caucho. La concentración del componente (B') es tal que la proporción entre la suma de la cantidad de moles de grupos alquenilo unidos al silicio del componente (B') y el caucho de silicona (VII) y la cantidad de moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (III) oscila típicamente entre 0,4 y 2, alternativamente entre 0,8 y 1,5, alternativamente entre 0,9 y 1,1.

El componente (A''') es una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante reacción de al menos una resina de silicona de fórmula $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) y al menos un caucho de silicona de fórmula $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) en presencia de un catalizador de hidrosililación y un disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, teniendo R^1 , R^2 , R^5 , w , x , y , z , $y+z/(w+x+y+z)$ y $w+x/(w+x+y+z)$ los significados descritos e ilustrados más arriba, y teniendo el subíndice d un valor de más de 4 a 1.000.

La resina de silicona de fórmula (III) es tal como se ha descrito e ilustrado más arriba en relación con la segunda realización de la composición de silicona endurecible por hidrosililación. Además, el catalizador de hidrosililación y el disolvente orgánico son tal como se han descrito e ilustrado más arriba en relación con el procedimiento de preparación de la resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula (II). Como en la realización anterior de la composición de silicona, el término "producto de reacción soluble" significa que, en caso de presencia de un disolvente orgánico, el producto de la reacción para la preparación del componente (A''') se puede mezclar con el disolvente orgánico y no forma ningún precipitado o suspensión.

En la fórmula (VII) del caucho de silicona, R^1 y R^2 tienen los significados descritos e ilustrados más arriba y el subíndice d tiene típicamente un valor de más de 4 a 1.000, alternativamente de 10 a 500, alternativamente de 10 a 50.

- 40 Ejemplos de cauchos de silicona de fórmula (VII) incluyen, de forma no limitativa, cauchos de silicona de las siguientes fórmulas:



- 45 El caucho de silicona de fórmula (VII) puede ser un caucho de silicona simple o una mezcla de dos o más cauchos de silicona diferentes, teniendo cada uno de ellos la fórmula (VII).

En la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar cauchos de silicona que contienen grupos alquenilo unidos a silicio; muchos de estos compuestos se pueden adquirir comercialmente.

La reacción para preparar el componente (A''') se puede llevar a cabo del modo descrito más arriba en relación con la preparación del componente (A'') de la quinta realización de la composición de silicona, excepto que la resina de silicona de fórmula (I) y el caucho de silicona de fórmula (VI) se sustituyen por la resina de fórmula (III) y el caucho de fórmula (VII), respectivamente. La proporción molar entre los grupos alquenilo unidos al silicio del caucho de silicona (VII) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (III) oscila entre 0,01 y 0,5, alternativamente entre 0,05 y 0,4, alternativamente entre 0,1 y 0,3. Además, típicamente se deja que la resina de silicona y el caucho de silicona reaccionen durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de hidrosililación. Esto significa que típicamente se deja que los componentes reaccionen hasta que al menos un 95 mol%, alternativamente al menos un 98 mol%, alternativamente al menos un 99 mol%, de los grupos alquenilo unidos al silicio originalmente presentes en

el caucho de silicona haya sido consumido en la reacción de hidrosililación, según determinación mediante espectrometría FTIR.

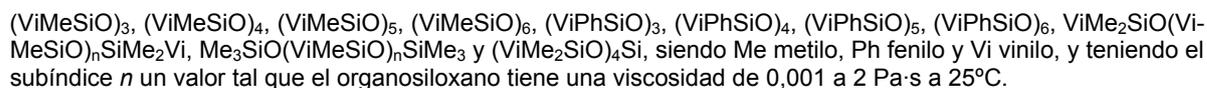
La composición de silicona endurecible por hidrosililación del presente procedimiento puede comprender ingredientes adicionales, siempre que éstos no impidan que la composición de silicona se endurezca para formar una resina de silicona endurecida con un bajo coeficiente de dilatación térmica, una alta resistencia a la tracción y un módulo alto, tal como se describe más abajo. Ejemplos de ingredientes adicionales incluyen, de forma no limitativa, inhibidores del catalizador de hidrosililación como 3-metil-3-penten-1-ino, 3,5-dimetil-3-hexen-1-ino, 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, 1-etinil-1-ciclohexanol, 2-fenil-3-buten-2-ol, vinilciclosiloxanos y trifetilfosfina; promotores de adhesión tales como aquellos descritos en las patentes US 4.087.585 y 5.194.649; tintes; pigmentos; antioxidantes; termoestabilizantes; estabilizadores UV; retardantes de llama; aditivos de control de flujo; y diluyentes, como disolventes orgánicos y diluyentes reactivos.

Por ejemplo, la composición de silicona endurecible por hidrosililación puede contener (E) un diluyente reactivo que comprende (i) un organosiloxano que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C, no siendo la viscosidad de (E)(i) superior al 20% de la viscosidad de la resina de silicona, por ejemplo el componente (A), (A'), (A'') o (A''') arriba descrito de la composición de silicona y el organosiloxano de fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, siendo R^1 un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, m tiene un valor de 0 a 0,8, $n = 0$ a 1, $p = 0$ a 0,25, $q = 0$ a 0,2, $m+n+p+q=1$, y $m+n$ es diferente de 0, con la condición de que cuando $p+q=0$, n sea diferente de 0 y no todos los grupos alqueno sean terminales; y (ii) un organohidrogenosiloxano que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C en cantidad suficiente para proporcionar de 0,5 a 3 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio en (E)(ii) por mol de grupos alqueno en (E)(i), teniendo el organohidrogenosiloxano la fórmula $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$, donde R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, s tiene un valor de 0,25 a 0,8, t tiene un valor de 0 a 0,5, v tiene un valor de 0 a 0,3, $s+t+v=1$, y $t+v$ es diferente de 0.

El componente (E)(i) es al menos en un organosiloxano con un promedio de al menos dos grupos alqueno por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C, no siendo la viscosidad de (E)(i) superior al 20% de la viscosidad de la resina de silicona de la composición de silicona, y el organosiloxano tiene la fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, siendo R^1 un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, m tiene un valor de 0 a 0,8, $n = 0$ a 1, $p = 0$ a 0,25, $q = 0$ a 0,2, $m+n+p+q=1$ y $m+n$ es diferente de 0, con la condición de que cuando $p+q=0$, n sea diferente de 0 y no todos los grupos alqueno son terminales (es decir, que no todos los grupos alqueno del organosiloxano están en las unidades $R^1R^2_2SiO_{1/2}$). Además, el organosiloxano (E)(i) puede tener estructura lineal, ramificada o cíclica. Por ejemplo, cuando cada uno de los subíndices m , p y q de la fórmula del organosiloxano (E)(i) es igual a 0, el organosiloxano es un organociclosiloxano.

La viscosidad del organosiloxano (E)(i) a 25°C oscila típicamente entre 0,001 y 2 Pa·s, alternativamente entre 0,001 y 0,1 Pa·s, alternativamente entre 0,001 y 0,05 Pa·s. Además, típicamente, la viscosidad del organosiloxano (E)(i) a 25°C no es superior al 20%, alternativamente no superior al 10%, alternativamente no superior al 1%, de la viscosidad de la resina de silicona en la composición de silicona endurecible por hidrosililación.

Ejemplos de organosiloxanos adecuados para utilizarlos como organosiloxano (E)(i) incluyen, de forma no limitativa, los organosiloxanos de las siguientes fórmulas:



El componente (E)(i) puede consistir en un organosiloxano simple o en una mezcla de dos o más organosiloxanos diferentes, cada uno de ellos tal como se describe más arriba. En la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar organosiloxanos con funcionalidad alqueno.

El componente (E)(ii) consiste al menos en un organohidrogenosiloxano con un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C en cantidad suficiente para proporcionar de 0,5 a 3 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio en (E)(ii) por mol de grupos alqueno de (E)(i), teniendo el organohidrogenosiloxano la fórmula $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$, donde R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, s tiene un valor de 0,25 a 0,8, t tiene un valor de 0 a 0,5, v tiene un valor de 0 a 0,3, $s+t+v=1$ y $t+v$ es diferente de 0.

La viscosidad del organohidrogenosiloxano (E)(ii) a 25°C oscila típicamente entre 0,001 y 2 Pa·s, alternativamente entre 0,001 y 0,1 Pa·s, alternativamente entre 0,001 y 0,05 Pa·s.

Ejemplos de organohidrogenosiloxanos adecuados para utilizarlos como organohidrogenosiloxano (E)(ii) incluyen, de forma no limitativa, los organohidrogenosiloxanos de las siguientes fórmulas:

$\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$, $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$, $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ y $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$, siendo Me metilo y Ph fenilo.

5 El componente (E)(ii) puede consistir en un organohidrogenosiloxano simple o en una mezcla de dos o más organohidrogenosiloxanos diferentes, cada uno de ellos tal como se describe más arriba. De la técnica son bien conocidos procedimientos para preparar organohidrogenosiloxanos.

La concentración del componente (E)(ii) es la suficiente para proporcionar de 0,5 a 3 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, alternativamente de 0,6 a 2 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, alternativamente de 0,9 a 1,5 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio, por mol de grupos alqueno en (E)(i).

10 La concentración del diluyente reactivo (E), el componente (E)(i) y el componente (E)(ii) combinados en la composición de silicona endurecible por hidrosililación oscila típicamente entre el 0 y el 90% (p/p), alternativamente entre el 0 y el 50% (p/p), alternativamente entre el 0 y el 20% (p/p), alternativamente entre el 0 y el 10% (p/p), con respecto al peso combinado de la resina de silicona, el componente (A), (A'), (A'') o (A'''), y el compuesto de organosilicio, el componente (B) o (B') en las realizaciones arriba descritas.

15 La composición de silicona puede ser una composición simple que comprende la resina de silicona, el compuesto de organosilicio y el catalizador de hidrosililación en una sola parte, o alternativamente, una composición de varias partes que comprende estos componentes en dos o más partes. Por ejemplo, una composición de silicona en varias partes puede comprender una primera parte que contiene una porción de la resina de silicona y todo el catalizador de hidrosililación y una segunda parte que contiene la porción restante de la resina de silicona y todo el compuesto de organosilicio.

20 La composición de silicona simple se prepara típicamente combinando los componentes principales y los eventuales ingredientes opcionales en las proporciones indicadas, a temperatura ambiente, con o sin ayuda de un disolvente orgánico. Aunque el orden de adición de los diversos componentes no es crítico, cuando la composición de silicona se va a utilizar inmediatamente es preferible añadir el catalizador de hidrosililación en último lugar a una temperatura por debajo de aproximadamente 30°C, para evitar un endurecimiento prematuro de la composición. Igualmente, la
25 composición de silicona en varias partes se puede preparar combinando los componentes de cada parte.

La mezcla se puede llevar a cabo mediante cualquiera de las técnicas conocidas, tales como molienda, combinación y agitación, en un proceso por lotes o continuo. El dispositivo en particular está determinado por la viscosidad de los componentes y la viscosidad de la composición de silicona final.

30 El refuerzo de fibras puede ser cualquier refuerzo que comprenda fibras y que tenga un módulo alto y una alta resistencia a la tracción. El refuerzo de fibras tiene típicamente un módulo de Young a 25°C de al menos 3 GPa. Por ejemplo, el refuerzo tiene típicamente un módulo de Young a 25°C de 3 a 1.000 GPa, alternativamente de 3 a 200 GPa, alternativamente de 10 a 100 GPa. Además, el refuerzo tiene típicamente una resistencia a la tracción a 25°C de al menos 50 MPa. Por ejemplo, el refuerzo tiene típicamente una resistencia a la tracción a 25°C de 50 a 10.000 MPa, alternativamente de 50 a 1.000 MPa, alternativamente de 50 a 500 MPa.

35 El refuerzo de fibras puede consistir en un tejido, por ejemplo una tela; una tela no tejida, por ejemplo una estera o una mecha; o en fibras sueltas (individuales). Las fibras del refuerzo tienen típicamente forma cilíndrica con un diámetro de 1 a 100 µm, alternativamente de 1 a 20 µm, alternativamente de 1 a 10 µm. Las fibras sueltas pueden ser fibras continuas, lo que significa que se extienden por toda la película de resina de silicona reforzada de forma generalmente ininterrumpida, o fibras cortadas.

40 Típicamente, el refuerzo de fibras se somete a tratamiento térmico antes de su uso para eliminar los contaminantes orgánicos. Por ejemplo, el refuerzo de fibras se calienta típicamente en aire a temperatura elevada, por ejemplo 575°C, durante un período de tiempo adecuado, por ejemplo 2 horas.

45 Ejemplos de refuerzos de fibras incluyen, de forma no limitativa, refuerzos que comprenden fibra de vidrio; fibra de cuarzo; fibra de grafito; fibra de nylon; fibra de poliéster; fibra de aramida como Kevlar® y Nomex®; fibra de polietileno; fibra de polipropileno y fibra de carburo de silicio.

50 El refuerzo de fibras se puede impregnar con la composición de silicona endurecible por hidrosililación empleando diversos procedimientos. Por ejemplo, de acuerdo con un primer procedimiento, el refuerzo de fibras se puede impregnar (i) aplicando una composición de silicona endurecible por hidrosililación sobre un soporte antiadherente para formar una película de silicona; (ii) insertando un refuerzo de fibras en la película; (iii) desgasificando el refuerzo de fibras insertado; y (iv) aplicando la composición de silicona al refuerzo de fibras insertado desgasificado para formar un refuerzo de fibras impregnado.

55 En el paso (i) se aplica la composición de silicona endurecible por hidrosililación arriba descrita sobre un soporte antiadherente para formar una película de silicona. El soporte antiadherente puede consistir en cualquier material rígido o flexible de cuya superficie se pueda desprender la película de resina de silicona reforzada sin deteriorarla por deslaminación una vez que la resina de silicona está endurecida, tal como se describe más abajo. Ejemplos de soportes antiadherentes incluyen, de forma no limitativa, nylon, tereftalato de polietileno y poliimida.

ES 2 375 370 T3

La composición de silicona se puede aplicar sobre el soporte antiadherente utilizando técnicas de revestimiento convencionales, como revestimiento por centrifugación, inmersión, pulverización, aplicación a brocha o serigrafía. La composición de silicona se aplica en una cantidad suficiente para insertar el refuerzo de fibras en el paso (ii) descrito más abajo.

- 5 En el paso (ii) se inserta un refuerzo de fibras en la película de silicona. El refuerzo de fibras se puede insertar en la película de silicona simplemente colocando el refuerzo sobre la película y dejando que la composición de silicona de la película sature el refuerzo.

- 10 En el paso (iii), el refuerzo de fibras insertado se desgasifica. El refuerzo de fibras insertado se puede desgasificar sometiéndolo a vacío a una temperatura entre temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) y 60°C durante un período de tiempo suficiente para eliminar el aire atrapado en el refuerzo insertado. Por ejemplo, el refuerzo de fibras insertado se puede desgasificar típicamente sometiéndolo a una presión de 1.000 a 20.000 Pa durante 5 a 60 minutos a temperatura ambiente.

- 15 En el paso (iv), la composición de silicona se aplica sobre el refuerzo de fibras insertado desgasificado para formar un refuerzo de fibras impregnado. La composición de silicona se puede aplicar sobre el refuerzo de fibras insertado desgasificado empleando procedimientos convencionales, tal como se describen más arriba en relación con el paso (i).

El primer procedimiento puede comprender adicionalmente los pasos de (v) desgasificar el refuerzo de fibras impregnado; (vi) aplicar un segundo soporte antiadherente sobre el refuerzo de fibras impregnado desgasificado para formar un conjunto; y (vii) comprimir el conjunto.

- 20 El conjunto se puede comprimir para eliminar el exceso de composición de silicona y/o el aire atrapado y para reducir el espesor del refuerzo de fibras impregnado. El conjunto se puede comprimir utilizando equipos convencionales, como rodillos de acero inoxidable, prensas hidráulicas, rodillos de goma o juegos de cilindros de laminación. El conjunto se comprime típicamente a una presión de 1.000 Pa a 10 MPa y a una temperatura entre temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) y 50°C .

- 25 Alternativamente, de acuerdo con un segundo procedimiento, el refuerzo de fibras se puede impregnar con la composición de silicona endurecible por hidrosililación (i) depositando un refuerzo de fibras sobre un soporte antiadherente; (ii) insertando el refuerzo de fibras en una composición de silicona endurecible por hidrosililación; (iii) desgasificando el refuerzo de fibras insertado; y (iv) aplicando la composición de silicona sobre el refuerzo de fibras insertado desgasificado para formar un refuerzo de fibras impregnado. El segundo procedimiento puede comprender adicionalmente los pasos de (v) desgasificar el refuerzo de fibras impregnado; (vi) aplicar un segundo soporte antiadherente sobre el refuerzo de fibras impregnado desgasificado para formar un conjunto; y (vii) comprimir el conjunto. En el segundo procedimiento, los pasos (iii) a (vii) son tal como se han descrito más arriba en relación con el primer procedimiento para impregnar un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación.

- 35 En el paso (ii), el refuerzo de fibras se inserta en una composición de silicona endurecible por hidrosililación. El refuerzo se puede insertar en la composición de silicona simplemente cubriendo el refuerzo con la composición y dejando que la composición sature el refuerzo.

Además, cuando el refuerzo de fibras consiste en una tela tejida o no tejida, el refuerzo se puede impregnar con una composición de silicona endurecible por hidrosililación haciéndolo pasar a través de la composición. La tela se pasa a través de la composición de silicona a una velocidad de 1 a 1.000 cm/s a temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$).

- 40 En el segundo paso del procedimiento para preparar una película de resina de silicona reforzada, el refuerzo de fibras impregnado se calienta a una temperatura suficiente para endurecer la resina de silicona. El refuerzo de fibras impregnado se puede calentar a presión atmosférica, subatmosférica o supraatmosférica. El refuerzo de fibras impregnado se calienta típicamente a una temperatura entre temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) y 250°C , alternativamente entre temperatura ambiente y 200°C , alternativamente entre temperatura ambiente y 150°C , a presión atmosférica. El refuerzo se calienta durante un tiempo suficiente para endurecer (reticular) la resina de silicona. Por ejemplo, el refuerzo de fibras impregnado se calienta típicamente a una temperatura de 150 a 200°C durante un tiempo de 0,1 a 3 horas.

- 45 Alternativamente, el refuerzo de fibras impregnado se puede calentar en vacío a una temperatura de 100 a 200°C y una presión de 1.000 a 20.000 Pa durante un tiempo de 0,5 a 3 horas. El refuerzo de fibras impregnado se puede calentar en vacío utilizando un proceso convencional de embolsado en vacío. En un proceso típico, sobre el refuerzo de fibras impregnado se aplica un purgante (por ejemplo poliéster), sobre éste se aplica un aireador (por ejemplo nylon, poliéster), sobre éste se aplica una película de embolsado en vacío (por ejemplo nylon) equipada con una boquilla de vacío, el conjunto se sella con cinta, se aplica un vacío (por ejemplo 1.000 Pa) al conjunto sellado y la bolsa evacuada se calienta tal como se describe más arriba.

- 55 La película de resina de silicona reforzada de la presente invención comprende típicamente del 10 al 99% (p/p), alternativamente del 30 al 95% (p/p), alternativamente del 60 al 95% (p/p), alternativamente del 80 al 95% (p/p), de la resina de silicona endurecida. Además, la película de resina de silicona reforzada tiene típicamente un espesor de 15 a $500\ \mu\text{m}$, alternativamente de 15 a $300\ \mu\text{m}$, alternativamente de 20 a $150\ \mu\text{m}$, alternativamente de 30 a $125\ \mu\text{m}$.

La película de resina de silicona reforzada tiene típicamente una flexibilidad tal que se puede doblar sobre un mandril cilíndrico de acero inoxidable con un diámetro inferior o igual a 3,2 mm sin agrietarse, determinándose la flexibilidad tal como se describe en la norma ASTM D522-93a, Método B.

5 La película de resina de silicona reforzada tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica lineal (CTE), una alta resistencia a la tracción y un módulo alto. Por ejemplo, la película tiene típicamente un CTE de 0 a 80 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,
 10 alternativamente de 0 a 20 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, alternativamente de 2 a 10 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, a una temperatura entre temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) y 200°C . Además, la película tiene típicamente una resistencia a la tracción a 25°C de 50 a 200 MPa, alternativamente de 80 a 200 MPa, alternativamente de 100 a 200 MPa. Además, la película de resina de silicona reforzada tiene típicamente un módulo de Young a 25°C de 2 a 10 GPa, alternativamente de 2 a 6 GPa, alternativamente de 3 a 5 GPa.

15 La transparencia de la película de resina de silicona reforzada depende de una serie de factores, tales como la composición de la resina de silicona endurecida, el espesor de la película y el índice de refracción del refuerzo de fibras. La película de resina de silicona reforzada tiene típicamente una transparencia (% coeficiente de transmisión) de al menos el 50%, alternativamente al menos el 60%, alternativamente al menos el 75%, alternativamente al menos el 85%, en la región visible del espectro electromagnético.

20 El procedimiento de la presente invención puede incluir adicionalmente la formación de un revestimiento sobre al menos una parte de la película de resina de silicona reforzada. Ejemplos de revestimiento incluyen, de forma no limitativa, resinas de silicona endurecidas preparadas mediante el endurecimiento de resinas de silicona endurecibles por hidrosililación o resinas de silicona endurecibles por condensación; resinas de silicona endurecidas preparadas mediante el endurecimiento de coloides líquidos de resinas de organosilsesquioxano; óxidos inorgánicos como óxido de indio-estaño, dióxido de silicio y dióxido de titanio; nitruros inorgánicos como nitruro de silicio y nitruro de galio; metales como cobre, plata, oro, níquel y cromo; y silicio como silicio amorfo, silicio microcristalino y silicio policristalino.

25 La película de resina de silicona reforzada de la presente invención tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica, una alta resistencia a la tracción y un módulo alto en comparación con una película de resina de silicona no reforzada preparada a partir de la misma composición de silicona. Además, aunque la película de resina de silicona reforzada y la no reforzada tienen temperaturas de transición vítrea comparables, la película reforzada muestra un cambio de módulo mucho menor en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición vítrea.

30 La película de resina de silicona reforzada de la presente invención es útil en aplicaciones en las que se requieren películas con alta estabilidad térmica, flexibilidad, resistencia mecánica y transparencia. Por ejemplo, la película de resina de silicona se puede utilizar como parte integral de dispositivos de visualización flexibles, células solares, placas electrónicas flexibles, pantallas táctiles, papeles pintados ignífugos y ventanas resistentes a los impactos. La película también es un sustrato adecuado para electrodos transparentes y no transparentes.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos ilustran mejor el procedimiento y la película de resina de silicona reforzada de la presente invención, pero no se han de considerar como limitativos de la invención, la cual está definida en las reivindicaciones adjuntas. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes indicados en los ejemplos son partes y porcentajes en peso. En los ejemplos se han empleado los siguientes métodos y materiales:

Medición de Propiedades Mecánicas

40 El módulo de Young, la resistencia a la tracción y la deformación por tracción en rotura se han medido utilizando un bastidor de ensayo MTS Alliance RT/5 equipado con una célula de carga de 100-N. El módulo de Young, la resistencia a la tracción y la deformación por tracción se han determinado a temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) en el caso de las muestras de ensayo de los Ejemplos 4 y 5. El módulo de Young se ha medido a -100°C , 25°C , 100°C , 200°C , 300°C y 400°C en el caso de las muestras de ensayo de los Ejemplos 6 y 7.

45 La muestra de ensayo se ha cargado en dos sujeciones neumáticas separadas 25 mm y después se ha tirado de la misma a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. Se han registrado continuamente los datos de carga y desplazamiento. La inclinación más pronunciada en la sección inicial de la curva carga-desplazamiento se registra como módulo de Young. Los valores indicados del módulo de Young (GPa), la resistencia a la tracción (MPa) y la deformación por tracción (%) representan en cada caso el promedio de tres mediciones realizadas en diferentes muestras de ensayo en forma de pesa de la misma película de resina de silicona reforzada.

50 El punto más alto de la curva carga-desplazamiento se ha utilizado para calcular la resistencia a la tracción de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\sigma = F/(wb),$$

donde

σ = resistencia a la tracción, MPa,

F = máxima fuerza, N,

w = anchura de la muestra de ensayo, mm, y

b = espesor de la muestra de ensayo, mm.

5 Se ha realizado una aproximación a la deformación por tracción en rotura dividiendo la diferencia en la separación de las sujeciones antes y después del ensayo entre la separación inicial de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 100(l_2 - l_1)/l_1,$$

donde

ε = deformación por tracción en rotura, %,

l_2 = separación final de las sujeciones, mm, y

10 l_1 = separación inicial de las sujeciones, mm.

WN1500 Vacuum Bagging Film, vendido por Airtech, Inc. (Huntington Beach, CA), es una película de embolsado que presenta un espesor de 50 mm.

Glass Fabric, que se puede adquirir en JPS Glass (Slater, SC), es un tejido de vidrio eléctrico de tipo 106 no tratado, que tiene un ligamento tafetán y un espesor de 37,5 μ m.

15 Relisse® 2520, vendido por Nano Film Inc. (Westlake Village, CA), es un gel desmoldeador.

Quartz Fabric, que se puede adquirir en Fabric Development, Inc. (Quakertown, PA), se vende bajo el nombre 4581 Quartz Fabric. El tejido no tiene apresto y presenta una densidad de fibras de 125 (urdimbre) y 2/0 (relleno).

20 Quartz Fiber, que se puede adquirir en Fabric Development, Inc. (Quakertown, PA), es una fibra de cuarzo de tipo 1794 que tiene una mecha final 300, 20. Antes de su uso, las fibras se han sometido a limpieza térmica a 500°C durante 2 horas en una estufa de aire.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo muestra la preparación de la resina de silicona utilizada en los Ejemplos 4 a 7. En un matraz de tres bocas y fondo redondo equipado con una trampa de Dean-Stark y termómetro se combinaron trimetoxifenilsilano (200 g), tetrametildivinildisiloxano (38,7 g), agua desionizada (65,5 g), tolueno (256 g) y ácido trifluorometanosulfónico (1,7 g). La mezcla se calentó a una temperatura de 60 a 65°C durante 2 horas. Después, la mezcla se calentó hasta reflujo y el agua y el metanol se separaron utilizando la trampa de Dean-Stark. Cuando la temperatura de la mezcla llegó a 80°C y una vez completa la separación de agua y metanol, la mezcla se enfrió por debajo de 50°C. Luego se añadieron carbonato de calcio (3,3 g) y agua (aproximadamente 1 g) a la mezcla. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y después se añadió hidróxido de potasio (0,17 g) a la misma. Después, la mezcla se calentó a reflujo y el agua se separó utilizando la trampa de Dean-Stark. Cuando la temperatura de la mezcla llegó a 120°C y una vez completa la separación de agua, la mezcla se enfrió por debajo de 40°C. Luego se añadió clorodimetilvinilsilano (0,37 g) a la mezcla y se siguió mezclando a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla se filtró para obtener una solución de una resina de silicona de fórmula $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0,75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0,25}$ en tolueno. La resina tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.700, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.440 y contiene aproximadamente un 1 mol% de grupos hidroxilo unidos al silicio.

35 El volumen de la solución se ajustó para producir una solución que contenía un 79,5 por ciento en peso de la resina de silicona en tolueno. La concentración de la resina en solución se determinó midiendo la pérdida de peso después de secar una muestra (2,0 g) de la solución en una estufa a 150°C durante 1,5 horas.

Ejemplo 2

40 Este ejemplo describe la preparación de 1,4-bis(dimetilsilil)benceno. En un matraz de tres bocas de 5 litros, equipado con agitador mecánico, condensador, dos embudos de adición y termómetro, se combinaron magnesio (84 g) y tetrahidrofurano (406 g) bajo nitrógeno. Después se añadió 1,2-dibromoetano (10 g) a la mezcla y el contenido del matraz se calentó a una temperatura de 50 a 60°C. Luego se añadieron sucesivamente a la mezcla tetrahidrofurano (THF, 200 ml) y una solución de 1,2-dibromobenceno (270 g) en THF (526 g), este último gota a gota. Después de aproximadamente veinte minutos, el calentamiento se interrumpió y la parte restante del 1,2-dibromobenceno se añadió a lo largo de un período de aproximadamente 1,5 horas a una velocidad adecuada para mantener un ligero reflujo. Durante la adición se añadió periódicamente THF para mantener la temperatura de reacción por debajo de aproximadamente 65°C. Una vez completa la adición del 1,2-dibromobenceno, se añadió THF (500 ml) al matraz y la mezcla se calentó a 65°C durante 5 horas. Después se interrumpió el calentamiento y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche bajo nitrógeno.

Luego se añadió THF (500 ml) a la mezcla y el matraz se dispuso en un baño de agua helada. En la parte superior del condensador de agua se insertó un condensador de hielo seco y se añadió clorodimetilsilano (440 g) gota a gota a la mezcla a una velocidad adecuada para mantener el reflujo. Una vez completa la adición, el matraz se sacó del baño de agua helada y la mezcla se calentó a 60°C durante una noche. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se trató sucesivamente con tolueno (1.000 ml) y con una disolución acuosa saturada de NH₄Cl (1.500 ml). El contenido del matraz se transfirió a un embudo de decantación y se lavó con varias porciones de agua hasta obtener una capa orgánica esencialmente transparente. La capa orgánica se retiró, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró por destilación hasta que la temperatura del residuo llegó a 150°C. El producto crudo concentrado se purificó mediante destilación en vacío. Se recogió una fracción a 125-159°C bajo una presión de 12 mmHg (1.600 Pa) para obtener p-bis(dimetilsilil)benzeno (140 g) en forma de un líquido incoloro. La identidad del producto se confirmó mediante GC-MS, FT-IR, ¹H-NMR y ¹³C-NMR.

Ejemplo 3

La solución de resina del Ejemplo 1 se mezcló con 1,4-bis(dimetilsilil)benzeno, siendo suficientes las cantidades relativas de los dos ingredientes para obtener una proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio y los grupos vinilo unidos al silicio (SiH/SiVi) de 1,1:1, determinada mediante ²⁹Si-NMT y ¹³C-NMR. La mezcla se calentó a 80°C bajo una presión de 5 mmHg (667 Pa) para eliminar el tolueno. Después se añadió a la mezcla una pequeña cantidad de 1,4-bis(dimetilsilil)benzeno para restaurar la relación molar SiH/SiVi de 1,1:1. Luego se añadió a la mezcla un 0,5% p/p, con respecto al peso de la resina, de un catalizador de platino que contiene 1.000 ppm de platino. El catalizador se preparó tratando un complejo de de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano-platino(0) en presencia de un gran exceso molar de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, con trifetilfosfina, para obtener una relación molar entre la trifetilfosfina y el platino de aproximadamente 4:1.

Ejemplo 4

Una placa de vidrio plana (25,4 cm x 38,1 cm) se cubrió con una primera película de nylon (WN1500 Vacuum Baggin Film - película de embolsado en vacío) para formar un soporte antiadherente. La composición de silicona del Ejemplo 3 se aplicó uniformemente sobre la película de nylon utilizando una varilla calibrada Mylar® n° 16 para formar una película de silicona. Un tejido de vidrio de las mismas dimensiones que la película de nylon se depositó con cuidado sobre la película de silicona y se dejó el tiempo suficiente para que la composición humedeciera el tejido por completo. Después, el tejido insertado se desgasificó en vacío (5,3 kPa) a temperatura ambiente durante 0,5 horas. Luego se aplicó uniformemente la composición de silicona del Ejemplo 3 sobre el tejido insertado desgasificado y se repitió el procedimiento de desgasificación. El tejido de vidrio impregnado se cubrió con una segunda película de nylon (WN1500 Vacuum Baggin Film) y el material compuesto resultante se comprimió con un rodillo de acero inoxidable para expulsar las burbujas de aire y el exceso de composición de silicona. El material compuesto se calentó en una estufa bajo una presión aplicada (peso exterior) de 22,2 N de acuerdo con el siguiente ciclo: de temperatura ambiente a 100°C a 1°C/minuto, 100°C durante 2 horas, de 100°C a 160°C a 1°C/minuto, 160°C durante 2 horas, de 160°C a 200°C a 1°C/minuto, 200°C durante 1 hora. Después se apagó la estufa y se dejó que el material compuesto se enfriara a temperatura ambiente. La película de resina de silicona reforzada con fibras de vidrio se separó de las películas de nylon. La película reforzada tenía un espesor uniforme (0,07 mm), era esencialmente transparente y estaba libre de huecos. La superficie de la película reforzada está grabada con la textura superficial del soporte antiadherente (película de nylon). La tabla 1 muestra las propiedades mecánicas de la película de resina de silicona reforzada con fibras de vidrio.

Ejemplo 5

Se preparó una película de resina de silicona reforzada con fibras de vidrio de acuerdo con el método del Ejemplo 4, excepto que la primera película de nylon se sustituyó por una placa de vidrio. Antes de utilizarla, la placa de vidrio se trató con gel desmoldeador Relisse® 2520 para volver la superficie hidrófoba y después el vidrio tratado se lavó con un detergente acuoso suave y se enjuagó con agua para eliminar el exceso de gel. La superficie de vidrio tratada con Relisse® 2520 se separó muy fácilmente de la película de resina de silicona reforzada. La superficie correspondiente de la película reforzada era lisa, similar a la superficie de la placa de vidrio. La tabla 1 muestra las propiedades mecánicas de la película de resina de silicona reforzada con fibras de vidrio.

Tabla 1

Ej.	Espesor (mm)	Resistencia a la tracción (MPa)		Módulo de Young (GPa)		Deformación en rotura (%)	
		Urdimbre	Relleno	Urdimbre	Relleno	Urdimbre	Relleno
4	0,07	162,1±6,4	-	11,12±0,24	-	1,7±0,1	-
5	0,06	121,9±21,0	123,8±12,3	3,27±0,32	2,55±0,28	4,8±1,0	5,4±0,9
- no medido							

Ejemplo 6

5 Se preparó una película de resina de silicona reforzada con fibras de acuerdo con el método del Ejemplo 4, excepto que el refuerzo de tejido de vidrio se sustituyó por tejido de cuarzo. La Tabla 2 muestra los módulos de Young de la película de resina de silicona reforzada con fibras de cuarzo a diversas temperaturas.

Ejemplo 7

10 Se preparó una película de resina de silicona reforzada con fibras de acuerdo con el método del Ejemplo 4, excepto que el refuerzo de tejido de vidrio se sustituyó por una mecha de cuarzo. Sobre la primera película de nylon se colocaron dos tiras de cinta de doble cara paralelas y separadas entre sí 11,4 cm. La mecha de cuarzo se preparó disponiendo fibras de cuarzo con una longitud de 12,7 cm una al lado de la otra en alineación paralela, sujetando los dos extremos de las fibras en las tiras de cinta de doble cara. Se tuvo mucho cuidado para asegurar el paralelismo entre los haces de fibras y la uniformidad de la densidad de fibras dentro de la estera. La Tabla 2 muestra los módulos de Young de la película de resina de silicona reforzada con fibras de cuarzo a diversas temperaturas.

Tabla 2

Ej.	Espesor (mm)	Módulo de Young, Dirección de Urdimbre (MPa)/Temperatura (°C)					
		-100°C	25°C	100°C	200°C	300°C	400°C
6	0,07	11,5	10,5	2,7	2,2	2,1	6,1
7	0,06	1,4	2,4	2,8	2,1	3,4	3,8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una película de resina de silicona reforzada, que comprende las etapas de:
 - impregnar un refuerzo de fibras con una composición de silicona endurecible por hidrosililación que incluye una resina de silicona; y
 - 5 calentar el refuerzo de fibras impregnado a una temperatura suficiente para endurecer la resina de silicona; comprendiendo la película de resina de silicona reforzada del 10 al 99% (p/p) de la resina de silicona endurecida y teniendo la película un espesor de entre 15 y 500 μm .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A) una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (I), donde R^1 es un grupo hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula; (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A') una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^5\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (III), donde R^1 es hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^5 es R^1 o -H, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula; (B') un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A) una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (I); (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación; y (D) un caucho de silicona cuya fórmula se selecciona entre (i) $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_a\text{SiR}^2_2\text{R}^1$ (IV) y (ii) $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$ (V); siendo R^1 hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, los subíndices a y b tienen cada uno un valor de 1 a 4, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona y el caucho de silicona (D)(i) tengan en cada caso un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (D)(ii) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (A) sea de 0,01 a 0,5.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A') una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^5\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (III); (B') un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona; (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación; y (D) un caucho de silicona cuya fórmula se selecciona entre (i) $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_a\text{SiR}^2_2\text{R}^1$ (IV) y (ii) $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$ (V); siendo R^1 hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, los subíndices a y b tienen cada uno un valor de 1 a 4, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99 y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona y el caucho de silicona (D)(ii) tengan en cada caso un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (D)(i) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio o los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (D) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (A') sea de 0,01 a 0,5.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A'') una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante reacción de una resina de silicona de fórmula $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^2_2\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (I) y un caucho de silicona de fórmula $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$ (VI) en presencia de un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, un

- 5 disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, siendo R^1 hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, c tiene un valor de más de 4 a 1.000, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona (I) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (VI) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los átomos de hidrógeno unidos al silicio del caucho de silicona (VI) y los grupos alqueno unidos al silicio de la resina de silicona (I) sea de 0,01 a 0,5; (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona modificada con caucho; y (C) un catalizador de hidrosililación.
- 10
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende (A''') una resina de silicona modificada con caucho preparada mediante reacción de una resina de silicona de fórmula $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) y un caucho de silicona de fórmula $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ (VII) en presencia de un catalizador de hidrosililación y, opcionalmente, un disolvente orgánico para formar un producto de reacción soluble, siendo R^1 hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, R^5 es R^1 o -H, el subíndice d tiene un valor de más de 4 a 1.000, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que la resina de silicona (III) tenga un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula, que el caucho de silicona (VII) tenga un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y que la proporción molar entre los grupos alqueno unidos al silicio del caucho de silicona (VII) y los átomos de hidrógeno unidos al silicio de la resina de silicona (III) sea de 0,01 a 0,5; (B') un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula en cantidad suficiente para endurecer la resina de silicona modificada con caucho; y (C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación.
- 15
- 20
- 25
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de silicona endurecible por hidrosililación comprende adicionalmente (E) un diluyente reactivo que comprende (i) un organosiloxano con un promedio de al menos dos grupos alqueno unidos al silicio por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C y la viscosidad de (E)(i) no es superior al 20% de la viscosidad de la resina de silicona y el organosiloxano tiene la fórmula $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$, siendo R^1 hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^2 es R^1 o alqueno, m tiene un valor de 0 a 0,8, $n = 0$ a 1, $p = 0$ a 0,25, $q = 0$ a 0,2, $m+n+p+q=1$, y $m+n$ es diferente de 0, con la condición de que cuando $p+q=0$, n sea diferente de 0 y no todos los grupos alqueno sean terminales; y (ii) un organohidrogenosiloxano con un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio por molécula y una viscosidad de 0,001 a 2 Pa·s a 25°C en cantidad suficiente para proporcionar de 0,5 a 3 moles de átomos de hidrógeno unidos al silicio en (E)(ii) por mol de grupos alqueno en (E)(i), teniendo el organohidrogenosiloxano la fórmula $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$, en la que R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, s tiene un valor de 0,25 a 0,8, t tiene un valor de 0 a 0,5, v tiene un valor de 0 a 0,3, $s+t+v=1$, y $t+v$ es diferente de 0.
- 30
- 35
- 40
9. Procedimiento según la reivindicación 2, 4 o 6, caracterizado porque el compuesto de organosilicio del componente (B) es una resina de organohidrogenopolisiloxano de fórmula $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), en la que R^1 es hidrocarbilo(C_1-C_{10}) o hidrocarbilo(C_1-C_{10}) sustituido con halógeno, ambos sin insaturaciones alifáticas, R^4 es R^1 o un grupo organosililalquilo que tiene al menos un átomo de hidrógeno unido al silicio, w tiene un valor de 0 a 0,8, x tiene un valor de 0 a 0,6, y tiene un valor de 0 a 0,99, z tiene un valor de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,2 a 0,99, y $w+x/(w+x+y+z)$ tiene un valor de 0,01 a 0,8, con la condición de que al menos el 50 mol% de los grupos R^4 sean organosililalquilo.
- 45
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso de impregnación del refuerzo de fibras consiste en (i) aplicar una composición de silicona endurecible por hidrosililación sobre un soporte antiadherente para formar una película de silicona; (ii) insertar un refuerzo de fibras en la película; (iii) desgasificar el refuerzo de fibras insertado; y (iv) aplicar la composición de silicona al refuerzo de fibras insertado desgasificado para formar un refuerzo de fibras impregnado.
- 50
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso de impregnar el refuerzo de fibras consiste en (i) depositar un refuerzo de fibras sobre un primer soporte antiadherente; (ii) insertar el refuerzo de fibras en una composición de silicona endurecible por hidrosililación; (iii) desgasificar el refuerzo de fibras insertado; y (iv) aplicar la composición de silicona sobre el refuerzo de fibras insertado desgasificado para formar un refuerzo de fibras impregnado.
- 55
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el refuerzo de fibras consiste en una tela tejida o no tejida y el paso de impregnación del refuerzo de fibras consiste en pasar la tela a través de la composición de silicona endurecible por hidrosililación.
- 60