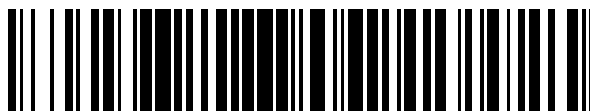


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 853**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/03** (2006.01)

**C08J 3/215** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01949602 .5**

96 Fecha de presentación: **29.06.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1299458**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

54 Título: **Dispersión acuosa de aceites de silicona viscosos, dispersables en agua, reticulables por condensación formando elastómeros, apropiada para masillas y pinturas y fabricación de la misma**

30 Prioridad:  
**30.06.2000 FR 0008551**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.04.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**BOUVY, Bernard;  
DERUELLE, Martial y  
FEDER, Michel**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 377 853 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**

Dispersión acuosa de aceites de silicona viscosos, dispersables en agua, reticulables por condensación formando elastómeros, apropiada para masillas y pinturas y fabricación de la misma

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa basada en aceites de silicona viscosos, que pueden reticular formando elastómeros por eliminación de agua (condensación). Este elastómero reticulado puede utilizarse para la fabricación de masillas o cualquier otro material de estanqueidad, o incluso revestimientos de tipo pintura, ignífugos o hidrófugos, eventualmente pulverizables, p.ej. pinturas, revestimientos ligeros de grosor medio.

10 La presente invención se refiere también a la fabricación de esta dispersión acuosa de silicona.

En sentido clásico, las dispersiones acuosas de aceites de silicona contienen:

- 15 - A - por lo menos un aceite poliorganosiloxano capaz de reticular por condensación y eliminación de agua, formando un elastómero;
- B - eventualmente por lo menos un agente de reticulación;
- C - eventualmente por lo menos un promotor de adherencia constituido con preferencia por lo menos por un silano;
- D - una carga de relleno orgánica y/o inorgánica, de silicio y/o no de silicio;
- 20 - E - eventualmente un catalizador de reticulación (catalizador de estaño para la condensación)
- F - por lo menos un emulsionante (tensioactivo iónico o no iónico);
- G - uno o varios aditivos funcionales más;
- H- y agua.

25 Estas dispersiones acuosas de silicona, reticulables en forma de elastómero por condensación con eliminación de agua y o de alcohol, son fáciles de utilizar, sobre todo en construcción, gracias a su propiedades de ser lavables con agua.

Sin embargo, estos productos plantean un cierto número de dificultades técnicas:

- 30 estabilidad al almacenaje (nivel de coalescencia),  
 tiempo de reticulación demasiado largo,  
 propiedades mecánicas mediocres del elastómero (dureza, elasticidad, resistencia a la abrasión),  
 ausencia de tixotropía en el elastómero,
- 35 ausencia de carácter "peinable" en el elastómero,  
 problema de seguridad y de toxicidad debido a los disolventes y alcoholes formados por hidrólisis,  
 débiles propiedades de adherencia y cohesión del elastómero sobre los soportes habituales,  
 estabilidad de la emulsión durante la formulación y durante el almacenaje (nivel de coalescencia),  
 facilidad de emulsión y de formulación de la dispersión,
- 40 posibilidad de preparación en continuo según los requisitos industriales.

Entre todas estas especificaciones del pliego de condiciones hay una, que es especialmente importante para apreciar la calidad de una dispersión acuosa de silicona. Se trata de la adherencia del elastómero formado a partir de la dispersión acuosa de silicona después de la evaporación del agua, incluso del alcohol de condensación. La adherencia buscada para el elastómero deberá entenderse también en términos de fuerza de adhesión sobre un soporte dado, así como en términos de adherencia sobre un amplio abanico de soportes distintos (vidrio, madera, metal, hormigón, PVC, poliuretano). La búsqueda de la adherencia es tanto más delicada cuanto que en general se logra en detrimento de la estabilidad de la dispersión coloidal.

50 Se conocen, pues, dispersiones acuosas de silicona que pueden mejorarse sobre todo en lo que respecta a la adherencia.

En la patente americana US-4,221,688 se describe una dispersión acuosa de silicona apta para formar un elastómero por condensación / secado. Esta dispersión se obtiene por polimerización en emulsión, que requiere el uso de un tensioactivo aniónico para la estabilización. Entre las cargas de relleno incorporadas a esta dispersión acuosa de silicona figura una dispersión acuosa de sílice coloidal.

60 La presencia obligada de un tensioactivo iónico, más a menudo aniónico, favorece la estabilidad de la dispersión acuosa de silicona (masilla). Disminuye sus prestaciones, por ejemplo en lo que concierne a la adherencia y las propiedades mecánicas. Las dispersiones acuosas obtenidas por el procedimiento de esta patente son poco concentradas, poco estables, en particular en los ciclos de congelación/descongelación.

65 La débil adherencia de los elastómeros obtenidos a partir de estas dispersiones acuosas de silicona polimerizadas en emulsión se debe a la elevada concentración de tensioactivos. Este modo de obtención por polimerización en emulsión se tendrá que distinguir de la preparación de dispersiones acuosas de silicona según un método operativo

en el que se emulsiona una silicona ya polimerizada, se realiza eventualmente una dilución de la emulsión y una formulación de la dispersión ("preparación de material formulado").

5 En esta patente americana no se plantea, con razón, el uso de sílice coloidal en el momento de preparar la emulsión.

Conviene añadir además que esta técnica es limitante y poco competitiva.

10 En la solicitud de patente europea EP 0 354 015 se describe también la preparación y la utilización de una emulsión basada en diorganosiloxanos, estabilizada con un agente tensioactivo aniónico. Para preparar láminas reforzadas, basadas en polidiorganosiloxanos, para el revestimiento de superficies, se añade esencialmente una dispersión de ácido silícico pirógeno. La dispersión obtenida, constituida por el poliorganosiloxano, el ácido silícico pirógeno y además el viniltrimetoxisilano, se somete a una polimerización en emulsión con un catalizador basado en estaño. De esta manera se obtienen revestimientos de superficies que tienen una resistencia física superior.

15 Las solicitudes de patente europea EP 0 665 861 y EP 0 665 862 describen la preparación de una masilla en silicona en dispersión acuosa emulsionando un aceite de silicona viscoso, reactivo, que contiene eventualmente un reticulante (por ejemplo una resina de silicona hidroxilada), un catalizador y una carga de relleno incorporada en forma pulverulenta (por ejemplo carbonato cálcico precipitado y revestido), así como un tensioactivo no iónico (nonilfenol polietoxilado), eventualmente promotores de adhesión del tipo silano alcoxilado (viniltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano) y naturalmente agua, que se introduce durante la preparación de la emulsión en fase viscosa.

20 Las dispersiones acuosas de silicona, según estas patentes, se preparan precisamente según el principio de emulsionar en fase concentrada, con mezclas de agua y de tensioactivos estructurados que tienen una viscosidad elevada.

25 Estas dispersiones acuosas, basadas en aceites de silicona viscosos, con grupos funcionales en ambos extremos ( $\alpha, \omega$ ), son estables al almacenaje (granulometría fina y ausencia de tensioactivos aniónicos) y son susceptibles de reticular por eliminación de agua, incluso de alcohol, formando elastómeros, cuyas propiedades mecánicas son correctas. Estas dispersiones contienen un polímero de silicona dispersado, cuyo grado de polimerización se regula mejor que el de un polímero obtenido por polimerización en emulsión.

30 A pesar de que en conjunto presentan propiedades muy aceptables, las dispersiones acuosas de silicona descritas en estas patentes requieren una mejora en lo que respecta al equilibrio entre adherencia y estabilidad coloidal durante la preparación y el almacenaje.

35 Uno de los objetivos esenciales de la presente invención consiste en optimizar significativamente el compromiso entre adherencia y estabilidad recién mencionado.

40 Otro objetivo esencial de la invención es proponer una dispersión acuosa de silicona reticulable, con formación de elastómero por eliminación de agua, que permita superar los inconvenientes de los productos similares de la técnica anterior.

45 Otro objetivo esencial de la invención es proporcionar una dispersión acuosa de silicona que tenga concentraciones reducidas de tensioactivos, sin que resulte afectada la estabilidad de la dispersión coloidal.

Otro objetivo esencial de la presente invención es proponer una dispersión de silicona susceptible de una obtención fácil por emulsión, dilución eventual y formulación ("preparación de material formulado").

50 Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una dispersión acuosa de silicona muy concentrada.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una dispersión acuosa de silicona susceptible de obtención también fácil, tanto en modo discontinuo como en modo continuo, cumpliendo los requisitos industriales.

55 Otro objetivo esencial de la invención consiste en desarrollar un proceso simple y económico de preparación de una dispersión acuosa de silicona del tipo mencionado previamente.

60 Otro objetivo esencial de la invención consiste en desarrollar un proceso de preparación de la dispersión mencionada previamente, dicho proceso podrá aplicarse en modo discontinuo y continuo cumpliendo los requisitos industriales y garantizando la fiabilidad total.

65 Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una dispersión acuosa de silicona, cuya adherencia y estabilidad sean significativamente mejores que las existentes y que además cumpla el pliego de condiciones mencionado previamente.

Otro objetivo esencial de esta invención consiste en proporcionar una dispersión acuosa de silicona susceptible de servir para la fabricación de masillas concentradas, de productos de revestimiento elastomérico o de revestimientos protectores hidrofugados o ignifugados, eventualmente pulverizables (construcción de tejados, "roofing").

5 Estos objetivos entre otros se consiguen con la presente invención, que se refiere ante todo a una dispersión acuosa de aceite(s) de silicona que contiene:

- 10 -A- 100 partes en peso de por lo menos un aceite poliorganosiloxano (A) susceptible de reticular por condensación, si fuera necesario en presencia de un agente de reticulación (B), formando un elastómero;
- B- si fuera necesario de 0,1 a 100 partes en peso de por lo menos un agente de reticulación (B);
- C- eventualmente hasta 50 partes en peso de por lo menos un promotor de adhesión (C), con preferencia un silano;
- D- hasta 200 partes en peso seco de una carga de relleno (D), seleccionada entre el grupo de los compuestos hidrófilos formado por la sílice coloidal, la sílice de precipitación, la sílice de pirogenación, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O,
- 15 (co)polímero(s) orgánico(s) en emulsión y sus mezclas;
- E- una cantidad catalíticamente eficaz de un compuesto catalítico de reticulación (E), que puede llegar hasta 3 partes en peso;
- F- por lo menos un emulsionante (F);
- G- eventualmente por lo menos un aditivo funcional (G);
- 20 -H- y agua;

dicha dispersión se obtiene de este modo:

se realiza una emulsión por amasado de una mezcla formada por:

- 25 - 100 partes en peso de una fase silicona ( $\phi_s$ ) de viscosidad dinámica a 25°C por lo menos igual a 10 Pa.s, con preferencia a 50 Pa.s y con mayor preferencia todavía a 70 Pa.s, la  $\phi_s$  contiene aceite o una mezcla de aceites (A) ya polimerizado(s) y eventualmente por lo menos uno de los componentes (B), (C) o (E);
- 30 - 0,5-20 partes en peso de por lo menos un agente emulsionante (F), el HLB de dicho agente emulsionante o mezcla de agentes emulsionantes es por lo menos de 10;
- 0-100 partes en peso, 0 está excluido, de cargas de relleno (D);
- 2-20 partes en peso de agua;
- la proporción ponderal entre agua y agua+agente(s) tensioactivo(s) será tal que la viscosidad de la mezcla de agua + agente(s) tensioactivo(s) sea próxima o superior a la mitad de la que tiene la fase silicona ( $\phi_s$ );
- 35 durante un tiempo y en condiciones de cizallamiento suficiente para obtener una emulsión de "aceite en agua" de granulometría del orden de 0,1 a 5 micras;
- por dilución eventual con agua hasta obtener un extracto seco del 25 al 97%;
- después por adición
- 40 • del o de los componente(s) no presente(s) en la fase silicona ( $\phi_s$ )
- y/o de 0-100 partes en peso de carga de relleno (D);

45 caracterizada porque entre el 2 y el 100 % en peso seco de la cantidad total de la carga de relleno (D) se aporta al proceso de obtención de la dispersión en forma de suspensión(es) acuosa(s) de por lo menos un compuesto hidrófilo, en el recipiente del amasado, antes de la obtención de la emulsión y en las condiciones siguientes:

50 en el caso, en el que la carga de relleno (D) aportada al proceso de obtención de la dispersión esté formada por lo menos en parte por lo menos por una suspensión acuosa de sílice coloidal, entonces esta (o estas) suspensión(es) acuosa (s) de carga de relleno (D) se introducirán en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión; y porque el emulsionante (F) se elige entre los tensioactivos no iónicos.

55 Esta característica de obtención, a saber, la utilización de una carga de relleno hidrófila predispersada en agua, permite de manera totalmente sorprendente e inesperada disminuir la dosis de tensioactivos en la dispersión de silicona y mejorar la adherencia del elastómero susceptible de obtención a partir de esta última, sin menoscabo de la estabilidad de la dispersión coloidal.

La estabilidad de la dispersión coloidal se evalúa mediante el grado de emulsión residual T (%), medido por el método operativo P definido en el ejemplo 1.

60 Además la utilización de una carga de relleno hidrófila predispersada en agua permite limitar la coalescencia por cizallamiento de la emulsión concentrada en el primer paso de preparación de la dispersión según la invención.

La dispersión según la invención tiene además la ventaja de prepararse según un modo operativo, que en la práctica no plantea dificultades especiales, sobre todo en lo que respecta a la preparación de la emulsión.

65

Además la dispersión acuosa de silicona según la invención puede ser muy concentrada.

5 El hecho de utilizar una carga de relleno en dispersión acuosa y no en polvo mejora significativamente la "procesabilidad" de las dispersiones acuosas según la invención, de modo que su obtención en continuo está perfectamente controlada. La presente invención se refiere también a la elección de una carga de relleno hidrófila que se utiliza en suspensión acuosa para la preparación de la dispersión.

10 El mérito de los inventores consiste en haber realizado esta selección que, contra lo esperado, permite alcanzar características especiales de prestación en términos de adherencia y de estabilidad coloidal.

Según una característica preferida de la invención, la carga de relleno (D) está formada por partículas de compuesto(s) hidrófilo(s) de superficie específica  $S_s$  relativamente elevada, a saber:

15  $S_s > 3$ ; con preferencia  $S_s > 5$ .

Según la invención, la dispersión acuosa se caracteriza además por una estabilidad coloidal excepcional, reflejada en un grado de emulsión residual T (%) medido según el método P que se sitúa en:

|    |                                 |             |
|----|---------------------------------|-------------|
| 20 | con preferencia                 | $T \geq 70$ |
|    | y con mayor preferencia todavía | $T \geq 80$ |
|    |                                 | $T \geq 85$ |

25 En modo alguno se había podido prever que el empleo de una carga de relleno en forma de suspensión acuosa coloidal, compuesta por lo menos por un compuesto hidrófilo, permitiría conseguir estos valores de T.

30 La dispersión debe su especificidad al hecho de que esta (o estas) suspensión(s) acuosa(s) de cargas de relleno (D) se introduce(n) en su totalidad o en parte en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión; la fracción de suspensión de carga de relleno (D) introducida antes de la obtención de la emulsión, se sitúa entre el 2 y el 100 % -con preferencia entre el 3 y el 100 %- en peso seco de la cantidad total de carga de relleno (D) considerada en estado seco.

35 Por ejemplo, en el caso, en el que la carga de relleno (D) sea  $\text{CaCO}_3$  y cuando se introduce solamente una fracción de la suspensión coloidal acuosa de carga de relleno (D) en el recipiente de preparación de la dispersión, antes de la obtención de la emulsión, esta fracción de carga de relleno (D) se sitúa con ventaja entre el 2 y el 40 %, con preferencia entre el 3 y el 30 % en peso seco de la cantidad total de carga de relleno (D) considerada en estado seco.

Se comprende que las características de obtención de la dispersión varían según la naturaleza de la carga de relleno (D) hidrófila.

40 Otra característica ventajosa de la dispersión según la invención se debe a que la totalidad del agua necesaria para realizar la emulsión proviene de la (o de las) suspensión(es) acuosa(s) que aportan las cargas de relleno (D). De modo ventajoso, la concentración en cargas de relleno (D) hidrófilas en la suspensión acuosa coloidal se situará entre el 1 y el 90 % en peso seco, con preferencia entre el 20 y el 90 % en peso seco, y con mayor preferencia todavía entre el 50 y el 90 % en peso seco.

45 De hecho, el extracto seco de esta suspensión coloidal depende también de la cantidad de agua que se desea aportar a la dispersión a través de la carga de relleno coloidal.

50 En sentido práctico y global, la granulometría de los compuestos hidrófilos que constituyen la carga de relleno (D) se sitúa entre 0,0001 y 300  $\mu\text{m}$ . Esta granulometría dependerá obviamente de la naturaleza de los compuestos hidrófilos.

55 Según una forma preferida de ejecución de la invención, la carga de relleno (D) se elige entre el grupo de compuestos hidrófilos formado por:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ , (co)polímero(s) orgánico(s) en emulsión y sus mezclas. Estos compuestos hidrófilos susceptibles de constituir la carga de relleno (D) sólida dividida en partículas, pueden obtenerse por precipitación en un líquido y/o por molienda.

60 En el caso, en el que la carga de relleno (D) dividida en partículas se haya obtenido por precipitación, es posible que esta última intervenga en el agua. Entonces se dispone directamente de una suspensión coloidal acuosa de carga de relleno (D), utilizable para la preparación de la dispersión según la invención.

Según una variante, esta suspensión puede obtenerse por incorporación de la carga de relleno (D) pulverulenta seca al agua.

65 Por ello existen, por ejemplo, las suspensiones (lechadas, "slurries") de  $\text{CaCO}_3$  precipitado o de  $\text{CaCO}_3$  molido.

En lo referente a la sílice SiO<sub>2</sub>, se podrá tratar de sílice coloidal, de sílice de precipitación o de sílice de pirogenación. El término "sílice coloidal" indica una suspensión estable de partículas de sílice diferenciadas, sensiblemente esféricas y de tamaño comprendido entre 0,00001 a 0,1 µm, con preferencia entre 0,001 y 0,05 µm.

Los copolímeros orgánicos en emulsión son los conocidos habitualmente con las denominaciones de "látex" y "nanolátex". Son por ejemplo dispersiones acuosas de partículas de polímeros obtenidos por procedimientos clásicos de co(polimerización en emulsión de uno o varios monómeros orgánicos polimerizables. Estos monómeros orgánicos se eligen con preferencia entre los siguientes:

- a): los (met)acrilatos de alquilo, cuya parte alquilo tiene con preferencia de 1 a 18 átomos de carbono, en particular el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de amilo, el acrilato de laurilo, el acrilato de isoamilo, el acrilato de (2-etilhexilo), el acrilato de octilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de cloroetilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de (3,3-dimetilbutilo), el metacrilato de etilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de isopropilo, el metacrilato de fenilo, el cloroacrilato de butilo, el cloroacrilato de metilo, el cloroacrilato de etilo, el cloroacrilato de isopropilo, el cloroacrilato de ciclohexilo;
- b): los ésteres α,β-etilénicamente insaturados de ácidos monocarboxílicos, cuya parte ácido no es polimerizable y cuya parte insaturada tiene con preferencia de 2 a 14 átomos de carbono y la parte ácido de 2 a 12 átomos de carbono, en particular el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el acetato de alquilo, el Versatato<sup>®</sup> de vinilo (marca registrada de ésteres de ácidos α-ramificados de C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), el laurato de vinilo, el benzoato de vinilo, el trimetilacetato de vinilo, el pivalato de vinilo y el tricloroacetato de vinilo;
- c): los ésteres y los semi-ésteres de ácidos policarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados que tienen de 4 a 24 átomos de carbono, en particular el maleato de dimetilo y de dietilo, el fumarato de metilo y de etilo, el fumarato de (2-etilhexilo);
- d): los halogenuros vinílicos, en particular el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno;
- e): los compuestos de vinilo aromáticos, que tienen con preferencia como máximo 24 átomos de carbono y se eligen en particular entre el estireno, el α-metilestireno, el 4-metilestireno, el 2-metilestireno, el 3-metilestireno, el 4-metoxiestireno, el 2-hidroximetilestireno, el 4-etilestireno, el 4-etoxiestireno, el 3,4-dimetilestireno, el 2-cloroestireno, el 3-cloroestireno, el 4-cloro-3-metilestireno, el 4-tert-butilestireno, el 4-dicloroestireno, el 2,6-dicloroestireno, el 2,5-difluoroestireno y el 1-vinilnaftaleno;
- f): los dienos alifáticos conjugados que tienen con preferencia de 3 a 12 átomos de carbono, en particular el 1,3-butadieno, el isopreno y el 2-cloro-1,3-butadieno;
- g): los nitrilos α,β-etilénicamente insaturados que tienen con preferencia de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

También es posible copolimerizar por lo menos uno de los monómeros principales de a) a g) con hasta un 40 % en peso de por lo menos otro monómero de carácter iónico, en particular:

- un monómero ácido carboxílico α,β-etilénicamente insaturado mencionado antes, que incluye a los ácidos mono- y policarboxílicos (ácido acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, fumárico, etc.),
- un monómero etilénico que tenga grupos amina secundaria, terciaria o cuaternaria (vinil-piridinas, aminoetilmetacrilato de dietilo, etc.),
- un monómero etilénico sulfonado (vinilsulfonato, estireno-sulfonato, etc.),
- un monómero etilénico bipolar (zwitteriónico) (acrilato de sulfopropil-(dimetilaminopropilo) o de carácter no iónico en particular,
- las amidas de ácidos carboxílicos insaturados (la acrilamida, le metacrilamida, etc.),
- los ésteres de (met)acrilatos y de alcoholes polihidroxipropilados o polihidroxietilados,
- los silanos vinílicos y/o acrílicos (por ejemplo el viniltrimetoxisilano y el viniltrietoxisilano).

Según una variante, las dispersiones según la invención, además de la carga de relleno (D) hidrófila aportada en forma de suspensión coloidal acuosa, pueden tener una carga de relleno (D') que intervenga en el proceso de obtención de la dispersión en forma pulverulenta. Esta carga de relleno (D') incorporada en forma polvo a la mezcla que conduce a la dispersión se distingue de la carga de relleno (D) hidrófila seca por su superficie específica S<sub>s</sub> (m<sup>2</sup>/g), es menor, a saber:

$S_s \leq 5$ ; con preferencia  $S_s \leq 3$

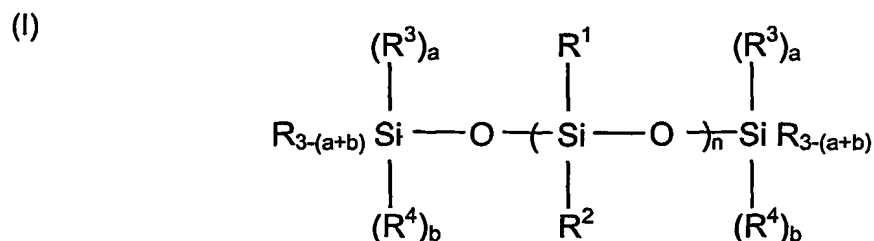
Como ejemplos de cargas de relleno (D') pulverulentas se pueden citar: CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.

De modo ventajoso, la carga de relleno (D') puede representar de 5 a 100 partes en peso seco por cada 100 partes en peso de fase silicona φ<sub>s</sub>.

En lo que respecta a la fase silicona ( $\phi_s$ ) y en particular a su(s) componente(s) esencial(es): el (o los) aceite(s) (A), es importante notar que, según esta invención, se ha realizado una selección de aceites (A) de viscosidad y de naturaleza específicas.

- 5 La viscosidad dinámica del aceite (A) y por tanto de la fase silicona  $\phi_s$  es superior o igual a 10 Pa.s, con preferencia a 50 Pa.s y con mayor preferencia a 70 Pa.s. Esta viscosidad es un parámetro importante de la invención. La determinación de este parámetro puede realizarse, por ejemplo, con un viscosímetro Brookfield según la norma AFNOR NFT 76102, de 02 de febrero de 1972.
- 10 De modo ventajoso, los aceites (A) son aceites  $\alpha,\omega$ -hidroxilados o aceites funcionales que en cada molécula contienen por lo menos 2 grupos funcionales eventualmente condensables después de la hidrólisis.

Con más precisión todavía, estos aceites (A) pueden representarse con la fórmula genérica (I) siguiente:



15

en la que:

- 20 - a es el número 0 ó 1  
 - b es el número 0 ó 1  
 - a + b es igual a 0, 1 ó 2;  
 - n tiene un valor suficiente para conferir al polímero de la fórmula (a) la viscosidad deseada  
 - los restos R son idénticos o diferentes y significan:
- 25
- un grupo OH cuando a + b = 2;
  - un grupo alcoxi o alquenciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
  - un grupo ariloxi que tiene de 6 a 13 átomos de carbono;
  - un grupo aciloxi que tiene de 1 a 13 átomos de carbono;
  - 30 • un grupo cetiminoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;
  - un grupo funcional amino o amido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, unido al silicio mediante un enlace Si-N;
- los restos  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y significan grupos orgánicos alifáticos alquilo, alquencilo, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; aromáticos fenilo, dichos grupos están opcionalmente sustituidos por átomos de halógenos o grupos ciano;
- 35
- los restos  $R^3$  y  $R^4$  son idénticos o diferentes y significan grupos orgánicos alifáticos alquilo, aminoalquilo, poliaminoalquilo, epoxialquilo, alquencilo, que tienen de 1 a 13 átomos de carbono; aromáticos fenilo que tienen de 6 a 13 átomos de carbono; por lo menos 2 grupos funcionales eventualmente condensables después de la hidrólisis están presentes en cada molécula; por lo menos el 80 % de los restos de  $R^1$  a  $R^4$  representan un grupo metilo.
- 40

A título de ejemplos de restos R cabe mencionar los grupos siguientes:

- 45
- alcoxi, por ejemplo metoxi, etoxi, octiloxi;
  - alquenciloxi, por ejemplo viniloxi, hexenciloxi, isopropenciloxi;
  - ariloxi, por ejemplo feniloxi;
  - aciloxi, por ejemplo acetoxi;
  - cetiminoxi, por ejemplo  $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ;
  - grupos funcionales amino, por ejemplo etilamino, fenilamino;
  - 50 • grupos funcionales amido, por ejemplo metilacetamido;

Entre los restos orgánicos alifáticos o aromáticos recién mencionados, cabe mencionar con respecto a:

- 55
- $R^1, R^2$ : por ejemplo los grupos metilo, etilo, octilo, trifluorpropilo, vinilo, fenilo;
  - $R^3, R^4$ : por ejemplo los grupos metilo, etilo, octilo, vinilo, alilo, fenilo;
  - $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ; - $(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ .

A título de ejemplos concretos de grupos D:  $R^1R^2SiO_{2/2}$  presentes en el aceite (A) cabe mencionar:

$(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ;  $CH_3(CH_2=CH)SiO_{2/2}$ ;  $CH_3(C_6H_5)SiO_{2/2}$ ;  $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ .

5 A título de ejemplos concretos de grupos M:  $RR^3R^4SiO_{1/2}$  cabe mencionar:

$(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$ ;  $(OCH_3)_3SiO_{1/2}$ ;  $[O-C(CH_3)=CH_2]_3SiO_{1/2}$ ;  $[ON=C(CH_3)]_3SiO_{1/2}$ ;  $(NH-CH_3)_3SiO_{1/2}$ ;  $(NH-COCH_3)_3SiO_{1/2}$ .

10 Tiene que emplearse un agente de reticulación (8) cuando el aceite (A) es un polímero  $\alpha,\omega$ - (dihidroxi)polidiorganosiloxano.

Se pueden emplear numerosos agentes de reticulación en cantidades que dependerán de su naturaleza; los expertos ya conocen estos términos.

15 A continuación se encontrará, a título de ejemplo, una lista de agentes de reticulación con las cantidades correspondientes propuestas, expresadas en partes en peso por cada 100 partes de aceite (A):

- de 0,5 a 10 partes de silicato sódico
- de 0,1 a 15 partes de un organosiliconato de metales alcalinos (patente europea EP-A-266 729)
- 20 • de 1 a 100 partes de una microemulsión de resina silsesquioxano (patentes US-A-3355406; 3433780)
- de 5 a 100 partes de una resina de silicona reactiva de peso molecular bajo, que tiene grupos alcoxi y aciloxi (US-A-4 554 187)
- de 5 a 100 partes de una resina de silicona de peso molecular elevado, insoluble en tolueno (EP-A-304 719)
- de 5 a 100 partes de una resina de silicona hidroxilada formada por grupos de las fórmulas  $R'_3SiO_{1/2}$  (M) y/o  $R'_2SiO_{2/2}$  (D), asociados a grupos de las fórmulas  $R'SiO_{3/2}$  (T) y/o  $SiO_2$  (Q),  $R'$  es principalmente un resto alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , vinilo y 3,3,3-trifluor-propilo y una concentración en peso en grupos hidroxilo comprendida entre el 0,1 y el 10 %.
- 25 Entre estas resinas cabe mencionar de modo muy especial las resinas MQ, MDQ, TDM, TD (FR-A-2 638 166).
- de 1 a 20 partes de un silano de la fórmula:

30  $(R^u)_uSiX_{(4-u)}$

en la que  $R^u$  es un resto orgánico monovalente, en particular metilo o vinilo, "u" es el número 1 ó 0, X es un grupo orgánico condensable y/o hidrolizable de la misma definición que el resto R de la anterior fórmula (I) (alcoxi, alqueni-loxi, aciloxi, cetiminoxi, alquilamino, alquilamido-silanos, descritos por ejemplo en las patentes US-A-3 294725; US-A-4 584 341; US-A-4 618 642; US-A-4 608 412; US-A-4 525565; EP-A-387157; EP-A-340 120; EP-A-364 375; FR-A-1 248826; FR-1 023477)

A título de ejemplos cabe mencionar los alcoxisilanos siguientes:

40  $Si(OC_2H_5)_4$ ;  $CH_3Si(OCH_3)_3$ ;  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ;  $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$ ;  
 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ ;  $CH_3(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$ ;  $CH_2=CH(OC_2H_5)_3$ ;  
 $CH_2=CHSi[ON=C(CH_3)C_2H_5]$ ;  $CH_3Si[ON=C(CH_3)_2]_3$ ;  
 $CH_3Si[-C(CH_3)=CH_2]_3$ ;  
 metiltris(N-metilacetamidossilano); metiltris(ciclohexilaminossilano).

45 Los promotores de adherencia (C) son con preferencia silanos. Estos silanos (C) eventualmente presentes en la composición de las dispersiones de la invención son aditivos que permiten modular las propiedades físico-químicas de las composiciones de elastómeros de silicona obtenidas después de la reticulación de las dispersiones que son objeto de la invención. Los productos secundarios silanos de la reacción de los sistemas de aceites (A) puede representarse con la fórmula:

50  $(R^5)_cSi(R)_{4-c}$

en la que:

- 55 - c es el número 0, 1 ó 2;
- los restos  $R^5$  son idénticos o diferentes y corresponden a los restos  $R^3$  y  $R^4$  del aceite (A) de la fórmula (I)
- el resto R corresponde al resto orgánico R del aceite poliorganosiloxano (A) de la fórmula (I).

60 A título de ejemplos de estos silanos cabe mencionar los silanos reticulantes citados previamente. Están presentes en general en cantidades del orden de 0 a 10 partes en peso, con preferencia del orden de 0 a 5 partes en peso por cada 100 partes de aceite(s) (A).

65 Los silanos que son aditivos moduladores de las propiedades físico-químicas pueden actuar por ejemplo como agentes de adherencia, como los descritos en la solicitud de patente EP-A-340 120. Cabe mencionar por ejemplo el



aminopropiltrióxidosilano, el aminopropilmetildietóxidosilano; el glicidoxipropiltrimetóxidosilano. Se emplean en cantidades que pueden llegar hasta el 50 %, en general del orden del 0,5 al 10 % en peso, porcentajes referidos al peso del o de los aceite(s) (A).

- 5 Los compuestos catalíticos de reticulación (E) ya son conocidos por los expertos; son sales de ácidos carboxílicos o halogenuros metálicos, por ejemplo de plomo, cinc, circonio, titanio, hierro, bario, calcio, manganeso y muy especialmente del estaño.

Cabe mencionar:

- 10
- los productos de reacción de dicarboxilatos de estaño y de polisilicato de etilo (US-A-3 862 919),
  - los productos de reacción del diacetato de dibutil-estaño y de un silicato de alquilo o de un alquiltrialcoxisilano (BE-A842 305),
  - los bisquelatos de estaño (EP-A-147 323; 235049),
- 15
- los dicarboxilatos de diorganoestaño (GB-A-1 289 900).

Pueden utilizarse en cantidades que pueden llegar hasta aprox. 3 partes en peso, comprendidas con preferencia entre 0,05 y 1 parte en peso por cada 100 partes de aceite (A).

- 20 Los emulsionantes (F) empleados pueden ser tensioactivos iónicos o no iónicos o polímeros hidrosolubles.

Son con preferencia tensioactivos no iónicos. A título de ejemplos cabe mencionar los ácidos grasos alcoxilados, los alquilfenoles polialcoxilados, los alcoholes grasos polialcoxilados, las amidas grasas polialcoxiladas o las poliglicerinas, los alcoholes y los alfadioles de poliglicerinas, los polímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y también los alquilglucósidos, los alquilpoliglucósidos, los sucroéteres, los sucroésteres, los sucroglicéridos, los ésteres de sorbita y los compuestos etoxilados de estos derivados de azúcares.

- 25
- Según una variante, los emulsionantes (F) se eligen entre los agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo los alquilbencenosulfonatos, los alquilsulfatos, los alquiletersulfatos, los alquilariletersulfatos, los dioctilsulfosuccinatos, de metales alcalinos.
- 30

El emulsionante o la mezcla de emulsionantes se elige en función de la naturaleza del aceite de silicona (A) a emulsionar; se elige por lo general un HLB del orden de 11 a 15 para emulsionar un aceite de silicona (A) formado por un polímero  $\alpha,\omega$ -bis(hidroxi)polidimetilsiloxano.

- 35
- La proporción ponderal agua / agua + emulsionante(s) (F) es función de la viscosidad de la fase silicona ( $\phi_s$ ) y de la naturaleza del tensioactivo o de la mezcla de tensioactivos; esta proporción adopta un valor por ejemplo del orden de 20/100 a 70/100, con preferencia del orden de 25/100 a 60/100 para estabilizar una emulsión de una fase silicona formada por un aceite  $\alpha,\omega$ -dihidroxilado que tenga una viscosidad del orden de 30 a 500 Pa.s, mediante un nonilfenol que contiene 9 ó 10 restos etoxi como agente emulsionante (F) único.
- 40

Con arreglo a un modo de realización particular de la invención, la dispersión acuosa de silicona se obtiene empleando una suspensión coloidal de sílice (D) y por lo menos un tensioactivo no iónico (F), esta sílice coloidal y este tensioactivo o estos tensioactivos no iónicos se incorporan a la mezcla por lo menos en parte en el momento de preparar la emulsión, con el fin de facilitar esta última.

- 45
- En la práctica, la fase silicona ( $\phi_s$ ) está formada por:

- ( $\phi_s1$ ) un aceite (A) de viscosidad por lo menos igual a 10 Pa.s,

50 - ( $\phi_s2$ ) una mezcla de aceites (A), la viscosidad de la mezcla será por lo menos igual a 10 Pa.s,

- ( $\phi_s3$ ) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y por lo menos un agente reticulante (B), si este último fuera necesario, y/o un silano (C), la viscosidad de la mezcla será por lo menos de 10 Pa.s,

- o ( $\phi_s4$ ) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y un compuesto catalítico (E), eventualmente en presencia de por lo menos un silano (C).

- 55
- Con mayor preferencia todavía, la fase silicona  $\phi_s$  consta de:

- ( $\phi_s1$ ) un aceite (A) de una viscosidad del orden de 50 a 1.000 Pa.s,

- ( $\phi_s2$ ) una mezcla de aceites (A), la viscosidad de la mezcla será del orden de 50 a 1.000 Pa.s,

60 - ( $\phi_s3$ ) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y por lo menos un agente reticulante (B), si este último fuera necesario, y/o un silano (C), la viscosidad de la mezcla será del orden de 50 a 1.000 Pa.s,

- o ( $\phi_s4$ ) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y un compuesto catalítico (E), eventualmente en presencia de por lo menos un silano (C).

En lo que respecta a los demás aditivos funcionales (G), susceptibles de emplearse, estos serán por ejemplo plastificantes y/o sales y/o agentes espesantes y/o agentes dispersantes de cargas de relleno, estos últimos se eligen con preferencia entre el grupo de productos que tengan grupos funcionales aniónicos hidrófilos, y con mayor preferencia todavía entre el grupo formado por los poliacrilatos y/o los (poli)fosfatos.

5 Estos aditivos pueden ser igualmente o con mayor propiedad:

10 • plastificantes, por ejemplo los aceites polidimetilsiloxanos que tienen una viscosidad del orden de 300 a 10.000 mPa.s, los dioctilftalatos, dialquibencenos eventualmente en emulsión acuosa, en cantidades de 0 a 70 partes en peso por cada 100 partes en peso del aceite (A);

15 • agentes espesantes, por ejemplo polímeros hidrosolubles de peso molecular superior a 10000 g/mol, por ejemplo los poliacrilatos de metales alcalinos, los alcoholes polivinílicos, los polietilenglicoles, las polivinilpirrolidonas, los carragenanos, los alginatos, las metilcelulosas, los hidroxialquilcelulosas, la goma xantano, en cantidades que pueden llegar hasta el 10 % en peso de la dispersión acuosa final;

20 • agentes dispersantes de cargas de relleno, por ejemplo los poliacrilatos de metales alcalinos de peso molecular inferior a 5 000, los fosfatos inorgánicos, en cantidades que pueden llegar hasta 10 % en peso de la dispersión acuosa final;

• eventualmente pigmentos inorgánicos u orgánicos, en una cantidad inferior al 4%, con preferencia al 2% en peso, porcentaje referido al peso total de la dispersión.

25 Estos aditivos (G) pueden introducirse ya sea en la fase silicona antes de preparar la emulsión, ya sea en la emulsión antes de la dilución.

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de aceites de silicona, por ejemplo los descritos anteriormente, que contienen:

30 -A- 100 partes en peso de aceite(s) (A), por lo menos de un aceite organopolisiloxano (A), susceptible de reticular por condensación, si fuera necesario en presencia de un agente de reticulación (B), formando un elastómero;  
 -B- si fuera necesario, de 0,1 a 100 partes en peso de por lo menos un agente de reticulación (B);  
 -C- eventualmente hasta 50 partes en peso de por lo menos un promotor de adhesión (C), con preferencia un silano;  
 35 -D- hasta 200 partes en peso seco de una carga de relleno mineral de sílice (D);  
 -E- una cantidad catalíticamente eficaz de un compuesto catalítico de reticulación (E), que puede llegar hasta 3 partes en peso;  
 -F- por lo menos un emulsionante (F);  
 -G- eventualmente por lo menos un aditivo funcional (G);  
 -H- y agua;

40 este procedimiento consta de los pasos esenciales siguientes:

I - realización de una emulsión por amasado de una mezcla formada por:

45 • 100 partes en peso de una fase silicona ( $\phi$ s) de viscosidad dinámica a 25°C por lo menos igual a 10 Pa.s, dicha fase silicona consta del aceite o mezcla de aceites (A) ya polimerizados y eventualmente por lo menos uno de los componentes (B), (C) o (E);  
 • 0,5-20 partes en peso de por lo menos un agente emulsionante (F), el HLB de dicho agente emulsionante o mezcla de agentes emulsionantes se sitúa por lo menos en 10;  
 50 • 2-20 partes en peso de agua;

la proporción ponderal entre agua y agua + agente(s) emulsionante(s) será tal que la viscosidad de la mezcla de agua + agente(s) emulsionante(s) sea próxima o superior a la mitad de la que tiene la fase silicona ( $\phi$ s); durante un tiempo y unas condiciones de cizallamiento suficientes para obtener una emulsión "aceite en agua" de granulometría del orden de 0,1 a 5 micras;

II - eventual dilución con agua hasta obtener un extracto seco del 25 al 97%;

III- después adición del o de los componente(s) no presente(s) en la fase silicona ( $\phi$ s);

60 este procedimiento se caracteriza porque se prevé por lo menos un subpaso de incorporación de una carga de relleno (D) en forma de suspensión acuosa de por lo menos un compuesto hidrófilo, en las condiciones siguientes:

65 • en el caso, en que esta carga de relleno (D) esté formada por lo menos en parte por una suspensión acuosa de sílice coloidal, entonces esta o estas suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introducirán en su totalidad en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión.

- en el caso, en que esta carga de relleno (D) esté formada por lo menos en parte por una suspensión acuosa de (co)polímero(s) orgánico(s), entonces por lo menos una parte de esta o estas suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introducirán en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión.

5 El procedimiento de la invención posee con preferencia todas las características indicadas previamente en referencia a la descripción de dispersiones acuosas de silicona según la invención.

10 Con arreglo a una forma preferida y específica de ejecución del procedimiento según la invención, el o los subpasos de incorporación de la (o de las) suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) tiene(n) lugar:

- en el curso del paso I en una fracción comprendida entre el 2 y el 100 %, con preferencia entre el 3 y el 100 % en peso seco de la cantidad total de carga de relleno (D) en estado seco;
- y en el curso del paso II y/o III, con preferencia del paso III.

15 Por tanto se eligen el o los momentos de introducción de la suspensión acuosa de carga de relleno (D) hidrófila en función de las características reológicas y/o mecánicas que se desean obtener para la dispersión acuosa de silicona según la invención, y en función de la naturaleza de la carga de relleno (D) hidrófila.

20 Con arreglo a la invención, por lo menos una parte del agua se aporta por dispersión acuosa de la carga de relleno (D) hidrófila.

En la dispersión acuosa de silicona es especialmente interesante controlar mediante el componente carga de relleno líquida la cantidad de agua que se aporta.

25 De modo ventajoso, la preparación de la emulsión "aceite en agua" de la fase silicona se realiza como sigue:

- por introducción del aceite de silicona (A) en una mezcla de agua y/o suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) + agente(s) emulsionante(s) (F);
- o por introducción del agua y/o suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) en una mezcla de fase silicona ( $\phi_s$ ) + agente(s) emulsionante(s) (F) y amasado a una temperatura del orden de 10 a 50°C.

35 Puede emplearse cualquier aparato amasador clásico, sobre todo los aparatos de agitación lenta. Por lo tanto, la operación de amasado puede realizarse en un amasador provisto de un agitador, cuya parte móvil:

- no gira a más de 2500 rpm, con una velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil que no supera los 20 m/s; y una relación entre la velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil y la distancia entre el extremo de la parte móvil y la pared del amasador que sea inferior a  $50000 \text{ s}^{-1}$ ;
- no gira a más de 1500 revoluciones/min, con una velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil que no supera los 5 m/s y una relación entre la velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil y la distancia entre el extremo de la parte móvil y la pared del amasador que sea inferior a  $10000 \text{ s}^{-1}$ ;
- no gira a más de 500 revoluciones/min, con una velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil que no supera los 2,5 m/s y una relación entre la velocidad tangencial en el extremo de la parte móvil y la distancia entre el extremo de la parte móvil y la pared del amasador que sea inferior a  $2500 \text{ s}^{-1}$ ;

50 A título de ejemplo se pueden citar las extrusoras monohusillo o de múltiples husillos, las amasadoras planetarias, las amasadoras de gancho, los dispersadores lentos, las amasadoras estáticas, las amasadoras de pala, de hélice, de brazo, de ancla.

Después de la eventual dilución del medio, se introducen los componentes de la dispersión de la invención no presentes en la emulsión "aceite en agua" así preparada, a saber:

- en el caso de emulsión de la fase silicona ( $\phi_{s1}$ ), ( $\phi_{s2}$ ) o ( $\phi_{s3}$ ), el compuesto catalítico (E) con preferencia en forma de emulsión acuosa y los demás componentes eventuales no presentes en dichas fases;
- en el caso de emulsión de la fase silicona ( $\phi_{s4}$ ), el agente de reticulación (8), si este es necesario, y también los demás componentes eventuales no presentes en dicha fase;
- y en todos los casos, una eventual suspensión de la carga de relleno (D);

60 y se dispersan en el medio por amasado en un amasador (paso III) del mismo tipo que los citados anteriormente, con preferencia en el mismo que se ha empleado para preparar la emulsión (paso I).

Los diferentes componentes de la dispersión de la invención estarán presentes en cantidades tales que el peso del extracto seco sea superior al 40 %, en general del orden del 70 al 97 %; el pH se ajusta entre 4 y 13 con ácidos o de bases, orgánicos o inorgánicos (por ejemplo hidróxido potásico, aminas).

- 5 La dispersión final obtenida se homogeneiza y después se desgasifica; a continuación se acondiciona en un envase estanco al aire y al vapor de agua.

De modo ventajoso, este procedimiento consta por lo menos de un subpaso de incorporación de una carga de relleno (D') en forma pulverulenta, que tiene una superficie específica  $S_s$  (en  $m^2/g$ ) de:

- 10  $S_s \leq 5$ ; con preferencia  $S_s \leq 3$

- 15 En fin, la presente invención se refiere a la utilización de dispersiones acuosas de silicona descritas previamente propiamente dichas o en su condición de productos obtenidos por el procedimiento también definido en páginas anteriores, para la fabricación de pinturas elastoméricas, de agentes hidrofugantes de fachadas, de juntas de estanqueidad, de productos elastoméricos ignífugos, de masillas concentradas, de productos de revestimiento elastoméricos, de revestimientos protectores hidrofugados o ignifugados y eventualmente pulverizables (de capa fina o de capa gruesa), así como de revestimientos para la aplicación en la construcción de tejados (roofing) (es decir, revestimientos elastoméricos de silicona en forma de espumas poliméricas (por ejemplo de poliuretano de dos componentes), empleados por ejemplo para aislar los tejados de los edificios).

- 20 Según otro de sus objetos, la invención se refiere también a una masilla concentrada basada en una dispersión descrita previamente. Esta masilla se caracteriza por tener un extracto seco superior o igual al 80 % en peso, con preferencia superior o igual al 85 % en peso.

- 25 Para preparar una masilla concentrada de este tipo es ventajoso emplear una suspensión coloidal acuosa de carga de relleno (D) en una cantidad del 40 al 85 % en peso de (D) sobre seco, y con preferencia del 65 al 80 % en peso de (D) sobre seco.

- 30 Los ejemplos se facilitan a título ilustrativo y no deberán considerarse como un límite para el alcance ni el espíritu de la invención.

### Ejemplos

- 35 Métodos de evaluación

Método para medir el grado de coalescencia T de la emulsión en la masilla

- 40 La cantidad de emulsión residual en el producto final se determina con arreglo al siguiente método P: se realiza una dilución del producto al 10 % en agua desmineralizada por agitación con una varilla magnética durante 20 min. Se trasvasa rápidamente el producto diluido a un recipiente de centrifugación y se centrifuga a 3000 revoluciones/min durante 30 min en una centrifugadora de tipo Heraeus Chris 1729/1800 con el fin de separar las cargas de relleno sólidas. Se separa la fase no sólida (emulsión) y se mide su extracto seco por secado en una termobalanza de infrarrojos de tipo Mettler (4 g secados durante 1 hora con una temperatura de consigna de 120°C). Entonces se
- 45 compara el extracto seco de la emulsión diluida así medida con el extracto seco teórico, calculado a partir de la composición y suponiendo que la emulsión inicial está intacta y tomando en consideración el porcentaje de dilución. Si la emulsión no se ha descompuesto durante la preparación de la formulación con las cargas de relleno, el porcentaje de emulsión residual es del 100 %; si se produce una coalescencia total de la emulsión durante el amasado con las cargas de relleno, entonces este porcentaje es cero. El porcentaje de emulsión residual se define con la relación:

- 50 
$$T (\%) = 100 \times (\text{extracto seco medido}) / (\text{extracto seco teórico})$$

El porcentaje de emulsión que ha sufrido coalescencia (o se ha descompuesto) durante el mezclado con los cargas de relleno es  $C (\%) = 100 - T$ .

- 55 Nota: Se ha comprobado que aplicando el método a una emulsión no amasada en presencia de cargas de relleno, la medición permite encontrar de nuevo el extracto seco teórico, es decir,  $T = 100 \%$  de emulsión residual.

Medición de las propiedades mecánicas:

- 60 Se extiende la masilla en forma de película de 2 mm (con una rasqueta calibrada) sobre una hoja antiadherente de Terphane (lámina de poliéster) de manera que después del secado (7 días en cámara acondicionada a 23°C y un 50 % de humedad relativa) se puedan medir las propiedades mecánicas siguientes:

- 65 - la dureza Shore A según la norma ASTM-D-2240 (sobre 3 láminas de 2 mm apiladas)

- la resistencia a la rotura (en MPa) según la norma AFNOR-T 46 002 correspondiente a la norma ASTM-D 412,
- el alargamiento a la rotura (en %) según AFNOR-T 46 002,
- el módulo elástico en un alargamiento del 100 % (en MPa) según la norma AFNOR-T 46 002.

5 Evaluación de la adherencia

Finalmente se verifica la adherencia de la masilla sobre diversos soportes (vidrio, aluminio, PVC, etc.) por pelado manual de la película de 0,5 mm de grosor, secada durante 14 días sobre el soporte estudiado.

10 Ejemplo 1

Masilla basada en una suspensión de CaCO<sub>3</sub> que se introduce durante la preparación de la emulsión

15 En la cuba de un reactor IKA de laboratorio, equipado con un agitador de ancla rascadora, se introducen 465 g de aceite - (A) - 48V135 000, 35 g de aceite - (A) - 47V100 de RHODIA (aceite de polidimetilsiloxano de una viscosidad de 100 mPa.s), 5 g de resina / reticulante - (B) -, 23,5 g de Rhodasurf ROX - (F) - y 27,5 g de Omyacoat 80 - (D) -. Por agitación a 80 rev./min se obtiene rápidamente una emulsión de aceite en agua, sin embargo se continúa la agitación durante 45 min con el fin de afinar bien y homogeneizar la dispersión acuosa. Después se introducen 625 g suplementarios de Omyacoat 80 (D), se agita durante 25 min más y se añaden (siempre con la misma velocidad de agitación) 32,5 g de VS142 - promotor silano (C) - (en 5 min), 350 g de BLR3 (CaCO<sub>3</sub> de poca superficie específica) (en 5 min) y 1,8 g de 70827 A - emulsión (en 5 min). Se desgasifica la masilla final por agitación durante 5 min con un vacío de 30 mbares y después se envasa en cartuchos de polietileno. Durante todo el ensayo se mantiene la temperatura entre 16 y 21°C por circulación de agua fría en el doble encamisado del mezclador. El extracto seco del producto final es del 86,4 %; las características y propiedades de la masilla se recogen en la tabla 1.

25 La preparación de la emulsión en presencia de carga de relleno predispersada brinda la posibilidad de realizar dispersiones concentradas y de bajo contenido de tensioactivo (adherentes):

Ejemplo 2 (comparativo)

30 Masilla basada en CaCO<sub>3</sub> en polvo (Socal 312 - fórmula estándar)

35 El objetivo de este ensayo comparativo consiste en reproducir el ejemplo 1 reemplazando la suspensión de CaCO<sub>3</sub> por un CaCO<sub>3</sub> de alta superficie específica en polvo, pero para evitar la coalescencia de la emulsión se aumenta el contenido de tensioactivo y se introduce un dispersante de poliacrilato. El ensayo de coalescencia permite demostrar que mediante esta modificación no se perturba la emulsión por adición de la carga de relleno pulverulenta, pero presenta una adherencia menor sobre los diferentes soportes elegidos para la aplicación del producto.

Realización del ensayo

40 En la cuba de un reactor IKA de laboratorio, equipado con un agitador de ancla rascadora, se introducen 558 g de aceite - (A) - 48V135 000, 42 g de aceite - (A) - 47V100 de RHODIA (aceite polidimetilsiloxano de 100 mPa.s de viscosidad), 6 g de resina reticulante (B) -, 42 g de Rhodasurf ROX - tensioactivo (F) - y 13,2 g de agua desmineralizada. Por agitación a 80 rev./min se obtiene rápidamente una emulsión de aceite en agua, sin embargo se continúa la agitación durante 40 min, lo que permite obtener una granulometría media de 0,5 µm. Se diluye la emulsión añadiendo progresivamente 129,6 g de agua desmineralizada - (H) - y se agita durante 30 min. Se baja la velocidad de agitación a 60 rev./min y se introducen con agitación 14,4 g de Coatex P50 - dispersante de poliacrilato (G) - (en 5 min), 39 g de VS142 - promotor de adherencia = silano (C) - (en 5 min), 300 g de CaCO<sub>3</sub> en polvo Socal 312 (carga de relleno D') (en 10 min), 300 g de BLR3 CaCO<sub>3</sub> en polvo de superficie específica reducida (carga de relleno D') (en 10 min) y 2 g de 70827 A - emulsión catalítica (E) - (en 5 min). Se desgasifica masilla final por agitación durante 5 min con un vacío de 30 mbares y después se envasa en cartuchos de polietileno.

El extracto seco del producto final es del 86,8 %.

55 Las características y propiedades de la masilla se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 2 bis (comparativo)

Masilla basada en CaCO<sub>3</sub> hidrófilo en polvo (Socal 31):

60 Se reproduce el ejemplo 4 sustituyendo el Socal 132 por el Socal 31, las propiedades de la masilla no se miden, porque tiene un aspecto muy granuloso.

Tabla 1

65

|  | Ejemplo 1 (suspensión de CaCO <sub>3</sub> ) | Ejemplo 2 (CaCO <sub>3</sub> tratado, en polvo) |
|--|--|---|
| grado de emulsión residual T   | 98 %   | 97%   |
| grado de emulsión que ha sufrido coalescencia C  | 2%   | 3%  |
| colabilidad Boeing   | 0  | 0   |
| aspecto de las películas de 2 mm   | liso   | liso  |
| propiedades mecánicas medidas después de 1 mes en cartucho y secado de 7 días  |  |   |
| dureza (Shore A)   | 23   | 16  |
| resistencia a la rotura (MPa)  | 0,92   | 0,65  |
| alargamiento a la rotura (%)   | 402  | 523   |
| módulo en un alargamiento del 100 % (MPa)  | 0,47   | 0,30  |
| adherencia evaluada por pelado después de 1 mes en cartucho y secado de 7 días sobre el soporte (grosor de la película de silicona: de 2 a 3 mm) |  |   |
| adherencia sobre vidrio  | buena  | buena   |
| adherencia sobre madera  | buena  | buena   |
| adherencia sobre aluminio anodizado  | buena  | buena   |
| adherencia sobre hormigón  | buena  | débil   |
| adherencia sobre PVC   | ligera                                       | nula  |
| adherencia sobre espuma de poliuretano (PUR)   | buena  | mediocre  |

De estos ensayos se desprende que aumentando la dosis de tensioactivo, la composición basada en el CaCO<sub>3</sub> en polvo, recupera un grado de emulsión residual elevado, pero en detrimento de la adherencia, que es más débil sobre varios soportes con respecto a la desplegada por la composición basada en la suspensión de carbonato hidrófilo.

5

#### Ejemplo 3

Masilla basada en sílice coloidal, introducida durante la preparación de la emulsión

10 En la cuba de un reactor IKA de laboratorio, equipado con un agitador de ancla rascadora, se introducen 480 g de aceite - (A) - 48V135 000, 120 g (25%) de Progiline 155 de CHEVRON - tensioactivo (F) - (alquilbenceno), 45 g (9,3%) de resina reticulante (B) -, 10,6 g (2,2%) de Rhodasurf ROX - tensioactivo (F) - y 150 g (31,25%) de Ludox™ 50 de DUPONT - carga de relleno líquida + polvo (D) - (dispersión acuosa de sílice coloidal con un 50 % (15,6%) de SiO<sub>2</sub>). Pon agitación a 100 rev./min se obtiene rápidamente una emulsión de aceite en agua, sin embargo se continúa la agitación durante 1 h y 30 min, con el fin de afinar y homogeneizar la dispersión acuosa, cuya granulometría media determinada en un COULTER 130 es de 1,85 µm. Se diluye esta emulsión por vertido progresivo de 30,2 g de agua desmineralizada en 10 min y con agitación. Seguidamente se añaden (siempre con la misma velocidad de agitación) 42 g de VS142 - promotor de silano (C) - (en 5 min), después 3 g de 70827 A - emulsión catalítica (E) - (en 5 min). Se desgasifica la masilla final por agitación durante 5 min con un vacío de 35 mbares, a continuación se envasa en cartuchos en polietileno. Durante todo el ensayo se mantiene la temperatura entre 16 y 22°C por circulación de agua fría por el doble encamisado del mezclador. La granulometría media de la dispersión final es de 1,5 µm y su extracto seco es del 84%.

25 Las características y propiedades de la masilla se recogen en la tabla 2.

#### Ejemplo 4

Masilla basada en sílice coloidal introducida antes de preparar la emulsión

30 En la cuba de un reactor IKA de laboratorio, equipado con un agitador de ancla rascadora, se introducen 700 g de aceite - (A) - 48V135 000, 49 g de resina - reticulante (B) - 12,4 g de Rhodasurf ROX - tensioactivo (F) - y 218,8 g de Snowtex 40 - carga de relleno (D) en suspensión = de NISSAN Chem. Ind. Ltd. (dispersión acuosa de sílice coloidal con un 40 % de SiO<sub>2</sub>). Por agitación a 100 rev./min se obtiene rápidamente una emulsión de aceite en agua, sin embargo se continúa la agitación durante 2 h con el fin de afinar y homogeneizar la dispersión acuosa, cuya granulometría media determinada en un COULTER 130 es de 2,85 µm. Se añaden después 45,5 g de VS142 - promotor de adherencia silano (C) - (en 5 min), 3,5 g de 70827 A - emulsión catalítica (E) - (en 5 min). Se desgasifica la masilla final por agitación durante 5 min con un vacío de 37 mbares, a continuación se envasa en cartuchos en polietileno. Durante todo el ensayo se mantiene la temperatura entre 19 y 25°C por circulación de agua fría por el doble encamisado del mezclador.

40

La granulometría media de la dispersión final es de 1,3 µm y su extracto seco es del 85,6 %.

Las características y propiedades de la masilla se recogen en la tabla 2.

Ejemplo 5 comparativo

5 Masilla basada en sílice en polvo (ensayo de Thixosil 365)

10 En la cuba de un reactor IKA de laboratorio, equipado con un agitador de ancla rascadora, se introducen 800 g de aceite - (A) - 48V135 000, 24 g de resina - reticulante (B) -, 18,8 g de Rhodasurf ROX - tensioactivo (F) - y 40 g de Ludox™ 50 - carga de relleno líquida + polvo (D) -. Por agitación a 100 rev./min se obtiene rápidamente una emulsión de aceite en agua, sin embargo se continúa la agitación durante 2 h con el fin de afinar y homogeneizar la dispersión acuosa, cuya granulometría media determinada en un COULTER 130 es de 2,5 µm. Se reduce la velocidad de agitación a 60 rev./min, se diluye la emulsión por vertido de 109,5 g de agua desmineralizada, después se introducen 40 g de Thixosil 365 de RHODIA (sílice precipitada en polvo, de superficie específica elevada) que se dispersa durante 20 min con agitación. Seguidamente se añaden (siempre con la misma velocidad de agitación) 52 g de VS142 - promotor de adherencia (C) - (en 5 min), después 2,6 g de 70827 A (en 5 min). Se desgasifica la masilla final por agitación durante 5 min con un vacío de 37 mbares, a continuación se envasa en cartuchos en polietileno. Su extracto seco es igual al 84 %.

20 Durante todo el ensayo se mantiene la temperatura entre 20 y 26°C por circulación de agua fría por el doble encamisado del mezclador.

Las características y propiedades de la masilla se recogen en la tabla 2.

25 Tabla 2

|  | ejemplo 3 | ejemplo 4 | ejemplo 5   |
|--|-----------|-----------|---|
| colabilidad Boeing   | 0         | 0         | --  |
| aspecto de las películas de 2 mm   | liso      | liso      | --  |
| propiedades mecánicas medidas después de 1 mes en cartucho y secado de 7 días  |           |           | este producto se puede extraer del cartucho, pero no puede extenderse con la espátula, porque es elástico |
| dureza (Shore A)   | 10        | 19        | no medible  |
| resistencia a la rotura (MPa)  | 0,61      | 1,15      | no medible  |
| alargamiento a la rotura (%)   | 379       | 494       | no medible  |
| módulo en un alargamiento del 100 % (MPa)  | 0,20      | 0,34      | no medible  |
| adherencia evaluada por pelado después de 1 mes en cartucho y secado de 7 días sobre el soporte (grosor de la película de silicona: de 2 a 3 mm) |           |           |   |
| adherencia sobre vidrio  | buena     | buena     | no medible  |
| adherencia sobre madera  | buena     | buena     | no medible  |
| adherencia sobre aluminio anodizado  | buena     | buena     | no medible  |
| adherencia sobre hormigón  | media     | media     | no medible  |
| adherencia sobre PVC   | buena     | buena     | no medible  |

30 A pesar de que formula con una composición muy parecida a las de los ensayos anteriores (cantidad de tensioactivo y de compuestos reactivos), pero con una carga de relleno (D) en polvo de superficie específica elevada, la masilla del ejemplo 5 preparada con la sílice hidrófila en polvo no es estable y gelifica después del almacenaje en el cartucho a temperatura ambiente durante algunas semanas. En cambio, las composiciones de los ejemplos 3 y 4 se conservan en el cartucho en las mismas condiciones durante más de 1 año.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispersión acuosa de aceite(s) de silicona que contiene:

- 5 -A- 100 partes en peso de aceite(s) (A), por lo menos de un aceite organopolisiloxano (A), susceptible de reticular por condensación, si fuera necesario en presencia de un agente de reticulación (B), formando un elastómero;  
 -B- si fuera necesario, de 0,1 a 100 partes en peso de por lo menos un agente de reticulación (B);  
 -C- eventualmente hasta 50 partes en peso de por lo menos un promotor de adhesión (C), con preferencia un silano;  
 -D- hasta 200 partes en peso seco de una carga de relleno (D); elegida entre el grupo de compuestos hidrófilos  
 10 formado por la sílice coloidal, la sílice de precipitación, la sílice de pirogenación, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, (co)polímero(s) orgánicos(s) en emulsión y sus mezclas;  
 -E- una cantidad catalíticamente eficaz de un compuesto catalítico de reticulación (E), que puede llegar hasta 3 partes en peso;  
 -F- por lo menos un emulsionante (F);  
 15 -G- eventualmente por lo menos un aditivo funcional (G);  
 -H- y agua;

dicha dispersión se obtiene por:

- 20 - realización de una emulsión por amasado de una mezcla formada por:
- 100 partes en peso de una fase silicona ( $\phi$ s) de viscosidad dinámica a 25°C por lo menos igual a 10 Pa.s, con preferencia igual a 50 Pa.s y con mayor preferencia todavía igual a 70 Pa.s, dicha  $\phi$ s consta del aceite o mezcla de aceites (A) ya polimerizados y eventualmente por lo menos uno de los componentes (B), (C) o (E);
  - 25 • 0,5-20 partes en peso de por lo menos un agente emulsionante (F), el HLB de dicho agente emulsionante o mezcla de agentes emulsionantes se sitúa por lo menos en 10;  
 - de 0 a 100 partes en peso, excluido el 0, de la carga de relleno (D);  
 • 2-20 partes en peso de agua;
- 30 la proporción ponderal entre agua y agua + agente(s) emulsionante(s) será tal que la viscosidad de la mezcla de agua + agente(s) emulsionante(s) sea próxima o superior a la mitad de la que tiene la fase silicona ( $\phi$ s); durante un tiempo y unas condiciones de cizallamiento suficientes para obtener una emulsión "aceite en agua" de granulometría del orden de 0,1 a 5 micras;
- 35 - eventual dilución con agua hasta obtener un extracto seco del 25 al 97%;  
 - después adición  
     del o de los componente(s) no presente(s) en la fase silicona ( $\phi$ s);  
     y/o de 0 a 100 partes en peso de carga de relleno (D);
- 40 caracterizada porque se aporta entre el 2 y el 100 % en peso seco de la cantidad total de la carga de relleno (D) al proceso de obtención de la dispersión, en forma de suspensión(es) acuosa(s) de por lo menos un compuesto hidrófilo, al recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión y en condiciones tales que:
- 45 - en el caso en que la carga de relleno (D), aportada al proceso de obtención de la dispersión, esté constituida por lo menos en parte por lo menos una suspensión acuosa de sílice coloidal, entonces esta (o estas) suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introduce(n) en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión;  
 y
- 50 porque el emulsionante (F) se elige entre los tensioactivos no iónicos.
2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada porque tiene un porcentaje de emulsión residual T (%) medido por el método P tal que:
- 55 T  $\geq$  70  
 con preferencia T  $\geq$  80  
 y con mayor preferencia todavía T  $\geq$  85.
3. Dispersión según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque esta (o estas) suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introducen en su totalidad o en parte en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión; la fracción de suspensión(es) de carga de relleno (D), que puede introducirse antes de la obtención de la emulsión, se sitúa entre el 3 y el 100 % en peso seco de la cantidad total de carga de relleno (D) considerada en estado seco.
- 60



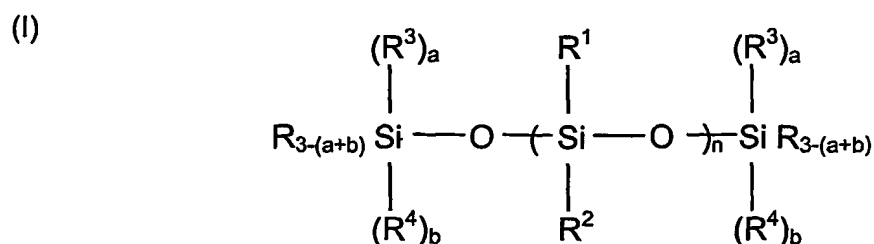
4. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3, caracterizada porque la totalidad del agua necesaria para la realización de la emulsión proviene de la (o de las) suspensión(es) acuosa(s) que aportan la carga de relleno (D).

5 5. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque contiene una carga de relleno (D'), que se aporta al proceso de obtención de la dispersión en forma pulverulenta y que tiene una superficie específica  $S_s$  (en  $m^2/g$ ) tal que:

$S_s \leq 5$ ; con preferencia  $S_s \leq 3$ .

10 6. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los aceites (A) son aceites  $\alpha,\omega$ -hidroxilados o aceites funcionales que en cada molécula llevan por lo menos 2 grupos funcionales eventualmente condensables después de la hidrólisis.

15 7. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los aceites (A) tienen la fórmula genérica (I)



20 en la que:

- a es el número 0 ó 1
- b es el número 0 ó 1
- a + b es igual a 0, 1 ó 2;

25 - n tiene un valor suficiente para conferir al polímero de la fórmula (a) la viscosidad deseada  
 - los restos R son idénticos o diferentes y significan:

- un grupo OH cuando a + b = 2;
- un grupo alcoxi o alquenoiloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
- un grupo ariloxi que tiene de 6 a 13 átomos de carbono;
- un grupo aciloxi que tiene de 1 a 13 átomos de carbono;
- un grupo cetiminoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;
- un grupo funcional amino o amido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, unido al silicio mediante un enlace Si-N;

35 - los restos  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y significan grupos orgánicos alifáticos alquilo, alquenoilo, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; aromáticos fenilo, dichos grupos están opcionalmente sustituidos por átomos de halógenos o grupos ciano;

40 - los restos  $R^3$  y  $R^4$  son idénticos o diferentes y significan grupos orgánicos alifáticos alquilo, aminoalquilo, poliaminoalquilo, epoxialquilo, alquenoilo, que tienen de 1 a 13 átomos de carbono; aromáticos fenilo que tienen de 6 a 13 átomos de carbono;

por lo menos 2 grupos funcionales eventualmente condensables después de la hidrólisis están presentes en cada molécula.

45 8. Dispersión según la reivindicación 7, caracterizada porque por lo menos el 80 % de los restos de  $R^1$  a  $R^4$  representan un grupo metilo.

9. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el promotor de adherencia, con preferencia el silano (C), tiene la fórmula:



en la que:

- c es el número 0, 1 ó 2;
- los restos  $R^5$  son idénticos o diferentes y corresponden a los restos  $R^3$  y  $R^4$  del aceite (A) de la fórmula (I);
- el resto R corresponde al resto orgánico R del aceite poliorganosiloxano (A) de la fórmula (I);

- dicho silano está presente en cantidades del orden de 0 a 10 partes en peso por cada 100 partes del o de los aceites (A).

5 10. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el promotor de adherencia, con preferencia el silano (C), es un aditivo modulador de adherencia, por ejemplo el aminopropiltrióxido-silano, el aminopropilmetildietoxisilano, el gliciloxipropil-trimetoxisilano, y está presente en cantidades que pueden llegar hasta el 50 % del peso de los aceite(s) (A).

10 11. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el compuesto catalítico de la reticulación (E) es un derivado de estaño, que se emplea en cantidades comprendidas entre 0,05 y 1 parte en peso por cada 100 partes de aceite (A).

15 12. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la fase silicona ( $\phi$ s) está formada por:

- ( $\phi$ s1) un aceite (A) de viscosidad por lo menos igual a 10 Pa.s,
- ( $\phi$ s2) una mezcla de aceites (A), la viscosidad de la mezcla será por lo menos igual a 10 Pa.s,
- ( $\phi$ s3) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y por lo menos un agente reticulante (B), si este último fuera necesario, y/o un silano (C), la viscosidad de la mezcla será por lo menos de 10 Pa.s,
- 20 - o ( $\phi$ s4) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y un compuesto catalítico (E), eventualmente en presencia de por lo menos un silano (C).

13. Dispersión acuosa según la reivindicación 12, caracterizada porque la fase silicona ( $\phi$ s) está formada por:

- 25 - ( $\phi$ s1) un aceite (A) de una viscosidad del orden de 50 a 1.000 Pa.s,
- ( $\phi$ s2) una mezcla de aceites (A), la viscosidad de la mezcla será del orden de 50 a 1.000 Pa.s,
- ( $\phi$ s3) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y por lo menos un agente reticulante (B), si este último fuera necesario, y/o un silano (C), la viscosidad de la mezcla será del orden de 50 a 1.000 Pa.s,
- 30 - o ( $\phi$ s4) una mezcla de por lo menos un aceite (A) y un compuesto catalítico (E), eventualmente en presencia de por lo menos un silano (C).

35 En lo que respecta a los demás aditivos funcionales (G), susceptibles de emplearse, estos serán por ejemplo plastificantes y/o sales y/o agentes espesantes y/o agentes dispersantes de cargas de relleno, estos últimos se eligen con preferencia entre el grupo de productos que tengan grupos funcionales aniónicos hidrófilos, y con mayor preferencia todavía entre el grupo formado por los poliácridatos y/o los (poli)fosfatos.

40 14. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque contiene además aditivos funcionales (G), plastificantes y/o agentes espesantes y/o agentes dispersantes de cargas de relleno, estos últimos se eligen con preferencia entre el grupo de productos que tengan grupos funcionales aniónicos hidrófilos y con mayor preferencia todavía entre el grupo formado por los poliácridatos y/o los (poli)fosfatos.

15. Procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de aceite de silicona que contiene:

- 45 -A- 100 partes en peso de aceite(s) (A), por lo menos de un aceite organopolisiloxano (A), susceptible de reticular por condensación, si fuera necesario en presencia de un agente de reticulación (B), formando un elastómero;
- B- si fuera necesario, de 0,1 a 100 partes en peso de por lo menos un agente de reticulación (B);
- C- eventualmente hasta 50 partes en peso de por lo menos un promotor de adhesión (C), con preferencia un silano;
- 50 -D- hasta 200 partes en peso seco de una carga de relleno mineral de sílice (D);
- E- una cantidad catalíticamente eficaz de un compuesto catalítico de reticulación (E), que puede llegar hasta 3 partes en peso;
- F- por lo menos un emulsionante (F);
- G- eventualmente por lo menos un aditivo funcional (G);
- 55 -H- y agua;

este procedimiento consta de los pasos esenciales siguientes:

I - realización de una emulsión por amasado de una mezcla formada por:

- 60 • 100 partes en peso de una fase silicona ( $\phi$ s) de viscosidad dinámica a 25°C por lo menos igual a 10 Pa.s, dicha fase silicona consta del aceite o mezcla de aceites (A) ya polimerizados y eventualmente por lo menos uno de los componentes (B), (C) o (E);
- 0,5-20 partes en peso de por lo menos un agente emulsionante (F), el HLB de dicho agente emulsionante o mezcla de agentes emulsionantes se sitúa por lo menos en 10;
- 65 • 2-20 partes en peso de agua;

- la proporción ponderal entre agua y agua + agente(s) emulsionante(s) será tal que la viscosidad de la mezcla de agua + agente(s) emulsionante(s) sea próxima o superior a la mitad de la que tiene la fase silicona ( $\phi_s$ ); durante un tiempo y unas condiciones de cizallamiento suficientes para obtener una emulsión "aceite en agua" de granulometría del orden de 0,1 a 5 micras;
- 5
- II - eventual dilución con agua hasta obtener un extracto seco del 25 al 97%;
- III- después adición del o de los componente(s) no presente(s) en la fase silicona ( $\phi_s$ );
- 10 este procedimiento se caracteriza porque se prevé por lo menos un subpaso de incorporación de una carga de relleno (D) en forma de suspensión acuosa de por lo menos un compuesto hidrófilo, en las condiciones siguientes:
- en el caso, en que esta carga de relleno (D) esté formada por lo menos en parte por una suspensión acuosa de sílice coloidal, entonces esta o estas suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introducirán en su totalidad en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión.
  - en el caso, en que esta carga de relleno (D) esté formada por lo menos en parte por una suspensión acuosa de (co)polímero(s) orgánico(s), entonces por lo menos una parte de esta o estas suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se introducirán en el recipiente de amasado antes de la obtención de la emulsión.
- 15
- 20
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por tener las características definidas en por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 15.
- 25
17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó la reivindicación 16, caracterizado porque el o los subpasos de incorporación de la (o de las) suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) se realiza(n):
- en el curso del paso I en una fracción comprendida entre el 2 y el 100 %, con preferencia entre el 3 y el 100 % en peso seco de la cantidad total de carga de relleno (D) en estado seco;
  - y en el curso del paso II y/o III, con preferencia del paso III.
- 30
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 15 a 17, caracterizado porque la totalidad o una parte del agua de la dispersión se aporta con la (o las) suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D).
- 35
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 15 a 18, caracterizado porque la obtención de la emulsión de "aceite en agua" de la fase silicona ( $\phi_s$ ) se realiza:
- por introducción del aceite de silicona (A) en una mezcla de agua y/o suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) + agente(s) emulsionante(s) (F);
  - o por introducción del agua y/o suspensión(es) acuosa(s) de carga de relleno (D) en una mezcla de fase silicona ( $\phi_s$ ) + agente(s) emulsionante(s) (F) y amasado a una temperatura del orden de 10 a 50°C.
- 40
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 15 a 19, caracterizado porque el amasado del paso III se realiza en el amasador que se ha empleado para realizar la emulsión (paso I).
- 45
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 15 a 20, caracterizado porque la operación de amasado se realiza en una extrusora monohusillo o de husillo múltiple, un amasador planetario, un amasador de gancho, un dispersador lento, un amasador estático, un amasador de pala, de hélice, de brazo, de ancla.
- 50
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 15 a 20, caracterizado porque consta por lo menos de un subpaso de incorporación de una carga de relleno (DE) en forma pulverulenta y que tiene una superficie específica  $S_s$  (en  $m^2/g$ ) tal que:
- $S_s \leq 5$ ; con preferencia  $S_s \leq 3$ .
- 55
23. Utilización de las dispersiones acuosas según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 14 para la fabricación de pinturas elastoméricas, de agentes hidrofugantes de fachadas, de juntas de estanqueidad, de productos elastoméricos ignífugados, de revestimientos para espumas poliméricas (con preferencia de poliuretano); para la construcción de tejados o "roofing", o de masillas.
- 60
24. Masilla concentrada resultante de la utilización según la reivindicación 23, caracterizada porque contiene un extracto seco superior o igual al 80 % en peso, con preferencia superior o igual al 85 % en peso.