

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 714**

51 Int. Cl.:

D06M 15/643 (2006.01)

D06M 15/647 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

D06N 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2006 E 06779637 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1934397**

54 Título: **Composición de caucho de silicona líquida para revestimiento de textiles**

30 Prioridad:

04.10.2005 GB 0520145

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

07.06.2013

73 Titular/es:

**DOW CORNING LIMITED (50.0%)
CARDIFF ROAD BARRY
SOUTH GLAMORGAN, CF63 2YL WALES, GB y
DOW CORNING TAIWAN INC (50.0%)**

72 Inventor/es:

MEI, WAN-PING

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 406 714 T3

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

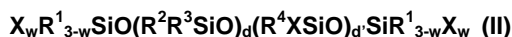
DESCRIPCIÓN

Composición de caucho de silicona líquida para revestimiento de textiles

La presente invención se refiere a una composición de caucho de silicona líquida (CSL) útil para el revestimiento de textiles, en particular para el revestimiento de textiles mediante serigrafía.

- 5 Las composiciones de caucho de silicona líquidas ("CSL"), que antes de endurecimiento están en estado líquido y después de endurecimiento forman un producto elastomérico, son bien conocidas en la industria de las siliconas. Los CSL se han utilizado ampliamente en la estampación de textiles debido al tacto suave y a la resistencia al lavado de los textiles tratados resultantes.
- 10 Existen numerosas referencias en el estado anterior de la técnica relacionadas con los CSL y sus aplicaciones. La Publicación de Patente Japonesa nº H03-100058 describe una composición de caucho de silicona líquida que comprende (a) un organopolisiloxano que contiene al menos dos grupos insaturados unidos a silicio, (b) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio, (c) un polvo inorgánico poroso finamente dividido que porta un material líquido para proporcionar propiedades antiestáticas y (d) un catalizador de platino. Como ejemplos de material líquido se citan un agente tensioactivo que contiene flúor y un copolímero de poliéter de silicona. Este CSL es útil para un rodillo fijador.
- 15 La Publicación de Patente Japonesa nº 2002-302607 (que corresponde al documento US 6761673) da a conocer una composición de caucho de silicona líquida que comprende un organopolisiloxano que contiene alqueno, un organohidrogenopolisiloxano que contiene hidrógeno unido a silicio, un diorganopolisiloxano cíclico que contiene al menos tres grupos alqueno, un catalizador de platino y sílice. Este CSL es útil para un rodillo fijador donde se aplica una resina que contiene flúor sobre el CSL como revestimiento de acabado.
- 20 La Publicación de Patente Japonesa nº H09-87585 describe una composición de caucho de silicona líquida que comprende un polidiorganosiloxano que contiene alqueno, una resina de organopolisiloxano, un material de carga inorgánico, un organohidrogenopolisiloxano, un catalizador de platino, un compuesto de organosilicio que contiene epóxido y un compuesto de órgano-titanio. Este CSL es útil para revestimientos de airbags.
- 25 El documento EP0398745 da a conocer una composición de silicona endurecida por hidrosililación que comprende dos agentes tensioactivos no iónicos que contienen silicio, incluyendo uno de ellos átomos de hidrógeno unidos a silicio o grupos hidrocarburo alifáticos insaturados y el otro una parte de silicona hidrófoba y al menos una parte de poliálcool hidrófila. Estas composiciones se utilizan como material de impresión dental.
- 30 Sin embargo, los CSL actualmente disponibles utilizados para tratar textiles normalmente imparten a los textiles un aspecto de película pegajosa poco satisfactorio. Si bien este problema se puede resolver aumentando la viscosidad y/o la densidad de reticulación del polidiorganosiloxano líquido, estas soluciones causan otros problemas, en particular producen composiciones que resultan difíciles de aplicar sobre los textiles y/o que aumentan la rigidez de los textiles revestidos resultantes.
- 35 El documento US 6.677.393 describe materiales de impresión de reticulación por adición basados en silicona que contienen (a) organopolisiloxanos con al menos dos grupos insaturados en su molécula, (b) organohidrogenopolisiloxanos con al menos tres grupos Si-H en su molécula, (c) opcionalmente organopolisiloxanos sin grupos reactivos, (d) un catalizador de platino, (e) opcionalmente un agente hidrofílicante, (f) un material de carga, (g) opcionalmente otros aditivos, sustancias auxiliares y colorantes usuales, (h) óxidos de polialqueno y/o sus derivados con una masa molar promedio $M_w > 3.000$ en una proporción del 0,001 al 1,0% en peso con respecto a la masa total del material endurecido. Estos materiales son útiles en composiciones de silicona para impresión dental.
- 40 El documento EP 0 819 735 describe emulsiones acuosas que consisten esencialmente en al menos un organopolisiloxano A) que contiene al menos 2 grupos hidrocarburo insaturados, al menos un metilhidrogenopolisiloxano B), al menos un organopolisiloxano no reactivo C), al menos un catalizador D) del grupo del platino, al menos un inhibidor E), opcionalmente emulsionantes y/o espesantes F) y opcionalmente aditivos y/o sustancias auxiliares G). Las emulsiones son fáciles de preparar y estables en almacenamiento, pudiendo evitarse en gran medida el polvo en revestimientos de alta calidad y pudiendo eliminarse también en gran medida la formación de espuma.
- 45 El documento EP 0 661 398 da a conocer composiciones para tratar fibras textiles que comprenden (A) un éster alílico, un éster vinílico o un acetato insaturado; (B) un organohidrogenosiloxano; (C) un catalizador metálico y (D) un compuesto de organosilicio.
- 50 La presente invención se refiere a una composición de caucho de silicona líquida (CSL) útil para el revestimiento de textiles, en particular para el revestimiento de textiles mediante serigrafía. La composición de CSL de la presente invención proporciona un mejor aspecto a la película y propiedades físicas mejoradas, como suavidad, baja pegajosidad y elongación.
- 55 La presente invención proporciona una composición de caucho de silicona líquida (CSL) útil para el revestimiento de textiles, que comprende:

- (A) 100 partes en peso de un polidiorganosiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno en cada molécula;
- (B) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio en cada molécula, en una cantidad tal que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a silicio de este ingrediente y la cantidad total de grupos alqueno en el ingrediente (A) oscila entre 0,5:1 y 20:1;
- 5 (C) de 5 a 50 partes en peso de un material de carga de refuerzo, con respecto a la cantidad del ingrediente (A);
- (D) de 0,05 a 4,5 partes en peso de un copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles de poliéter, con respecto a 100 partes en peso del peso combinado de los ingredientes (A), (B) y (C), estando representado el copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter por la fórmula:



10 donde

X es $-R^5-(OC_2H_4)_y(OA)_zE$

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan, independientemente, entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes;

E es idéntico o diferente y se selecciona entre hidroxilo, alcoxi y carboxilo;

15 A y R^5 representan ambos alqueno;

w es un número entero igual a 0, 1 o 2 y es igual a 1 o 2 cuando d' es cero;

d es un número entero de 0 a 200 y d' es un número entero de 0 a 15, estando previstos d y d' para obtener un ingrediente (D) que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles de poliéter por molécula;

y y z son, independientemente, números enteros de 0 a 30, oscilando la suma de y y z entre 2 y 50; y

20 (E) es un catalizador de hidrosililación.

A continuación se describen ingredientes que pueden estar incluidos en la composición de CSL de la presente invención:

(A) Polidiorganosiloxano líquido que contiene alqueno

25 El ingrediente (A) es un polidiorganosiloxano líquido que contiene al menos dos grupos alqueno unidos a silicio en cada molécula. Los grupos alqueno adecuados del ingrediente (A) contienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo son preferentes vinilo, isoprenilo, alilo y 5-hexenilo. Preferentemente, el ingrediente (A) comprende adicionalmente grupos orgánicos unidos a silicio diferentes de los grupos alqueno. Estos grupos orgánicos unidos a silicio se seleccionan típicamente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes, preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono, que no están sustituidos o están sustituidos con grupos que no interfieren en el endurecimiento de la composición de la invención, como átomos de halógenos. Algunas especies preferentes de grupos orgánicos unidos a silicio son, por ejemplo, grupos alquilo como metilo, etilo y propilo; grupos haloalquilo como 3,3,3-trifluoropropilo; y grupos arilo como fenilo.

35 La estructura molecular del ingrediente (A) es típicamente lineal. No obstante, también puede presentar cierta ramificación por la presencia de unidades siloxano trivalentes dentro de la molécula. Para alcanzar un nivel útil de propiedades físicas en el elastómero preparado mediante endurecimiento de la composición de CSL de la presente invención, el peso molecular del ingrediente (A) debería ser suficiente para alcanzar una viscosidad de al menos 0,1 Pa·s a 25°C. El límite superior del peso molecular del ingrediente (A) no está sometido a ninguna restricción específica y normalmente sólo está limitado por la procesabilidad de la composición de CSL de la presente invención.

40 Algunas realizaciones preferentes para el ingrediente (A) son polidiorganosiloxanos que contienen grupos alqueno en los dos extremos y que están representados por la fórmula general (I):



45 En la fórmula (I), cada R' es un radical grupo, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, como vinilo, alilo y 5-hexenilo. R'' no incluye insaturación etilénica alguna. Cada R'' puede ser igual o diferente y se selecciona individualmente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes, preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono. R'' puede no estar sustituido o estar sustituido con uno o más grupos que no interfieren en el endurecimiento de la composición de la invención, como átomos de halógenos. R'''' es R' o R'' . El subíndice m representa un grado de polimerización adecuado para que el ingrediente (A) tenga una viscosidad de al menos 0,1 Pa·s a 25°C, preferentemente de 0,1 a 300 Pa·s.

5 Preferentemente, todos los grupos R'' y R''' incluidos en un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) son grupos metilo. Alternativamente, al menos un grupo R'' y/o R''' en un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) es metilo y los otros son fenilo o 3,3,3-trifluoropropilo. Esta preferencia se basa en la disponibilidad de los reactivos normalmente utilizados para preparar los polidiorganosiloxanos (ingrediente (A)) y en las propiedades deseadas para el elastómero endurecido preparado a partir de las composiciones que comprenden estos polidiorganosiloxanos.

Ejemplos preferentes para el ingrediente (A) que contiene grupos hidrocarburo etilénicamente insaturados únicamente en grupos terminales incluyen, de forma no exclusiva, polidimetilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal, polimetil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal, copolímero de dimetilsiloxano-3,3,3-trifluoropropilmetsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal y copolímero de dimetilsiloxano/metilfenilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal.

10 En general, el ingrediente (A) tiene una viscosidad de al menos 0,1 Pa-s a 25°C, preferentemente de 0,1 a 300 Pa-s y de forma especialmente preferente de 0,1 a 100 Pa-s a 25°C.

(B) Organohidrogenopolisiloxano

15 El ingrediente (B) es un organohidrogenopolisiloxano que actúa como reticulante para el endurecimiento del ingrediente (A) mediante la reacción de adición de los átomos de hidrógeno unidos a silicio del ingrediente (B) con los grupos alqueno del ingrediente (A) bajo la actividad catalítica del ingrediente (E), que se menciona más abajo. El ingrediente (B) contiene normalmente 3 o más átomos de hidrógeno unidos a silicio, de modo que los átomos de hidrógeno de este ingrediente pueden reaccionar con los grupos alqueno del ingrediente (A) en medida suficiente para formar una estructura reticulada con éstos y de esta forma endurecer la composición.

20 La configuración molecular del ingrediente (B) no está sometida a ninguna restricción específica y puede ser de cadena lineal, de cadena lineal con ramificaciones o cíclica. Aunque el peso molecular de este ingrediente no está sometido a ninguna restricción específica, la viscosidad oscila preferentemente entre 0,001 y 50 Pa-s a 25°C para obtener una buena miscibilidad con el ingrediente (A).

25 El ingrediente (B) se añade preferentemente en una cantidad tal que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a silicio del ingrediente (B) y la cantidad total de grupos alqueno del ingrediente (A) oscile entre 0,5:1 y 20:1. Si la relación es inferior a 0,5:1 no se obtendrá una composición bien endurecida. Si la relación es superior a 20:1, se produce una tendencia a aumentar la dureza de la composición endurecida al ser calentada.

Ejemplos de ingredientes (B) incluyen de forma no exclusiva:

- (i) metilhidrogenopolisiloxano trimetilsiloxi-terminal,
- (ii) polidimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano trimetilsiloxi-terminal,
- 30 (iii) copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano dimetilhidrogenosiloxi-terminal,
- (iv) copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano,
- (v) copolímeros compuestos por unidades $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ y unidades $\text{SiO}_{4/2}$ y
- (vi) copolímeros compuestos por unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, unidades $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ y unidades $\text{SiO}_{4/2}$.

(C) Material de carga de refuerzo

35 Para alcanzar el alto nivel de propiedades físicas que caracterizan algunos tipos de elastómero endurecido que se pueden preparar utilizando la composición de CSL de la presente invención, puede ser deseable incluir un material de carga de refuerzo tal como sílice finamente dividida. Con frecuencia, la sílice y otros materiales de carga de refuerzo se tratan con uno o más agentes de tratamiento de materiales de carga conocidos para evitar el fenómeno denominado "crespado" o "endurecimiento crespado" durante el procesamiento de la composición endurecible.

40 Algunos materiales de carga de refuerzo preferentes son formas de sílice finamente dividida. Las sílices coloidales son particularmente preferentes debido a su área superficial relativamente grande, que normalmente es de 50 metros cuadrados por gramo. En la presente invención se utilizan preferentemente materiales de carga con áreas superficiales de al menos 200 metros cuadrados por gramo. Las sílices coloidales se pueden presentar en forma de sílice precipitada o de sílice pirógena. Estos dos tipos de sílice están disponibles en el comercio.

45 La cantidad de sílice finamente dividida o de otro material de carga de refuerzo utilizado en la composición de CSL de la presente invención está determinada, al menos en parte, por las propiedades físicas deseadas del elastómero endurecido. La composición de CSL de la presente invención comprende normalmente de 5 a 50 partes, preferentemente de 10 a 30 partes en peso de un material de carga de refuerzo (por ejemplo sílice) con respecto al peso del polidiorganosiloxano (ingrediente (A)), preferiblemente de 5 a 50 partes y de forma especialmente preferente de 10 a 30 partes por cada 100 partes del ingrediente A.

Si el material de carga es naturalmente hidrófilo (por ejemplo materiales de carga de sílice no tratada), preferentemente se trata con un agente de tratamiento. Esto se puede llevar a cabo antes de introducirlo en la composición o *in situ* (es decir, en presencia de al menos una parte de los otros ingredientes de la composición de CSL de la presente invención, mezclando estos ingredientes entre sí hasta que el material de carga esté completamente tratado y dispersado uniformemente formando un material homogéneo). Preferentemente, el material de carga no tratado se trata *in situ* con un agente de tratamiento en presencia del ingrediente (A).

Preferiblemente, el material de carga se trata superficialmente, por ejemplo con un ácido graso o un éster de ácido graso, tal como un estearato, o con organosilanos, polidiorganosiloxanos u organosilazanos hexaalquil disilazano o siloxano dioles de cadena corta, para que el material o los materiales se vuelvan hidrófobos y, con ello, sean más fáciles de manejar, para obtener una mezcla homogénea con los otros ingredientes. El tratamiento superficial de los materiales de carga hace que éstos se puedan humedecer fácilmente con el polímero de silicona. Estos materiales de carga modificados superficialmente no se aglutinan y se pueden incorporar homogéneamente en el polímero de silicona. Esto conduce a mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente de las composiciones no endurecidas.

Preferentemente, el agente de tratamiento de material de carga puede ser cualquier compuesto de organosilicio de bajo peso molecular descrito en la técnica para evitar el crespado de composiciones de organosiloxano durante el procesamiento.

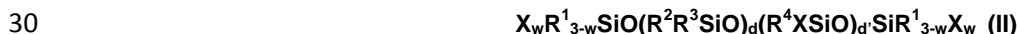
Ejemplos de agentes de tratamiento incluyen, de forma no exclusiva, polidiorganosiloxano líquido hidroxilo-terminal con un promedio de 2 a 20 unidades de repetición de diorganosiloxano en cada molécula, un hexaorganodisiloxano, un hexaorganodisilazano y similares. El hexaorganodisilazano está previsto para su hidrólisis bajo las condiciones utilizadas en el tratamiento del material de carga con el fin de formar los compuestos de organosilicio con grupos hidroxilo. Preferentemente, al menos parte de los grupos hidrocarburo unidos a silicio presentes en el agente de tratamiento son idénticos a la mayoría de los grupos hidrocarburo presentes en los ingredientes (A) y (B). Junto con el o los agentes de tratamiento de sílice se puede añadir una pequeña cantidad de agua como ayuda de procesamiento.

Se cree que los agentes de tratamiento actúan por reacción con los grupos hidroxilo unidos a silicio presentes en la superficie de la sílice o en otras partículas del material de carga, reduciendo la interacción entre estas partículas.

El material de carga se puede tratar con el agente de tratamiento antes de la formulación y el material de carga tratado está disponible en el comercio.

(D) Copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter

El ingrediente (D) es un copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter representado por la fórmula general (II):



donde

X es $-R^5-(OC_2H_4)_y(OA)_zE$

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan, independientemente, entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes, preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono;

E es idéntico o diferente y se selecciona entre hidroxilo, alcoxi, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y carboxilo;

A es alquileo, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono;

R^5 es un grupo alquileo, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono;

w es un número entero igual a 0, 1 o 2 y es igual a 1 o 2 cuando d' es cero;

d es un número entero de 0 a 200 y d' es un número entero de 0 a 15, estando presentes d y d' en las cantidades relativas entre sí de forma que se obtiene un ingrediente (D) que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles de poliéter por molécula;

y y z son, independientemente, números enteros de 0 a 30, oscilando la suma de y y z entre 2 y 50.

Preferentemente R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son metilo, preferentemente R^5 es propileno o isobutileno. Preferentemente E es hidroxilo, metoxi o acetoxi. Preferentemente A es propileno, isopropileno o butileno.

El ingrediente (D) debe tener entre un 5 y un 50 por ciento en moles de unidades de poliéter. El ingrediente (D) es insoluble, pero se puede dispersar en un fluido de polidiorganosiloxano (como los ingredientes (A) y (B) arriba descritos). El ingrediente (D) muestra una tendencia a aumentar de peso específico cuanto mayor es el contenido de poliéter. Cuando el ingrediente (D) tiene más de un 50 por ciento en moles de grupos poliéter, su peso específico se aleja mucho del peso específico del fluido de polidiorganosiloxano, lo que provoca una separación. Para mantener la

estabilidad después del mezclado, el límite superior del contenido de poliéter es del 50 por ciento en moles, preferentemente del 30 por ciento en moles. Es sabido que el porcentaje en moles de grupos poliéter se puede calcular aplicando la siguiente fórmula

$$\frac{\text{número de unidades de siloxano unidas a grupos poliéter}}{\text{número total de unidades de siloxano en la molécula}} \times 100$$

- 5 El ingrediente (D) se añade en una cantidad de 0,05 a 4,5 partes en peso por cada 100 partes del peso combinado de los ingredientes (A), (B) y (C).

(E) Catalizador de hidrosililación

- 10 El endurecimiento de la composición de CSL de la presente invención es catalizado por el ingrediente (E), que es un catalizador de hidrosililación consistente en un metal seleccionado de entre el grupo del platino de la tabla periódica, o en un compuesto de dicho metal. Los metales incluyen platino, paladio y rodio. Son preferibles el platino y los compuestos de platino debido al alto nivel de actividad de estos catalizadores durante la reacción de hidrosililación.

- 15 Ejemplos de catalizadores de endurecimiento preferentes incluyen, de forma no exclusiva, negro de platino, platino sobre diversos soportes sólidos, ácidos cloroplatínicos, soluciones alcohólicas de ácido cloroplatínico y complejos de ácido cloroplatínico con compuestos líquidos etilénicamente insaturados tales como olefinas y organosiloxanos que contienen grupos hidrocarburo etilénicamente insaturados unidos a silicio. En el documento US 3.419.593 se describen complejos de ácido cloroplatínico con organosiloxanos que contienen grupos hidrocarburo etilénicamente insaturados.

La concentración del ingrediente (E) en la composición de CSL de la presente invención es equivalente a una concentración del metal del grupo del platino de 0,1 a 500 partes en peso de metal del grupo del platino, partes por millón (ppm), con respecto al peso combinado de los ingredientes (A) y (B).

- 20 Las mezclas de los ingredientes (A), (B) y (E) arriba mencionados pueden empezar a endurecerse a temperatura ambiente.

- 25 Con el fin de obtener un mayor tiempo de empleo útil o vida útil de la composición de CSL de la presente invención se puede utilizar un inhibidor adecuado para retardar o suprimir la actividad del catalizador. Por ejemplo, se pueden emplear los siloxanos sustituidos con alquenilo descritos en el documento US 3.989.887. Son preferentes los metilvinilsiloxanos cíclicos.

- 30 Otra clase de inhibidores de catalizadores de platino conocidos incluye los compuestos acetilénicos dados a conocer en el documento US 3.445.420. Los alcoholes acetilénicos tales como 2-metil-3-butin-2-ol constituyen una clase preferente de inhibidores que, a 25°C, suprimen la actividad de los catalizadores que contienen platino. Las composiciones que contienen estos inhibidores requieren normalmente un calentamiento a 70°C o más para llevar a cabo el endurecimiento a una velocidad práctica.

- En algunos casos, concentraciones de inhibidor de tan solo 1 mol de inhibidor por mol de metal impartirán una estabilidad de almacenamiento y una velocidad de endurecimiento satisfactorias. En otros casos se requieren concentraciones de hasta 500 moles de inhibidor por mol de metal. La concentración óptima de un inhibidor dado se determina fácilmente mediante experimentación rutinaria.

- 35 (F) Agente de extensión de cadena

Si así se desea, la composición de CSL de la presente invención puede incluir el ingrediente (F), que puede consistir en un disiloxano de bajo peso molecular que contiene dos átomos de hidrógeno unidos a silicio en posiciones terminales.

- 40 Cuando el ingrediente (F) es un disiloxano, se representa mediante la fórmula general $(HR^a_2Si)_2O$, y cuando el ingrediente (F) es un poliorganosiloxano, tiene unidades terminales de fórmula general $HR^a_2SiO_{1/2}$ y unidades no terminales de fórmula R^b_2SiO . En estas fórmulas, R^a y R^b representan individualmente grupos hidrocarburo monovalentes sustituidos o no sustituidos libres de insaturación etilénica, incluyendo, de forma no exclusiva, grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos de 1 a 10 átomos de carbono como clorometilo y 3,3,3-trifluoropropilo, grupos cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono, grupos alcarilo de 7 a 10 átomos de carbono como tolilo y xililo, y grupos aralquilo de 7 a 10 átomos de carbono, como bencilo.

- 45 Preferentemente, el ingrediente (F) es tetrametildihidrogenodisiloxano o polidimetilsiloxano dimetilhidrógeno-terminal.

El ingrediente (F) actúa como un agente de extensión de cadena para el ingrediente (A). Dicho de otro modo, el ingrediente (F) reacciona con los grupos alquenilo del ingrediente (A), uniendo así dos o más moléculas del ingrediente (A) entre sí y aumentando su peso molecular efectivo y la distancia entre los posibles sitios de reticulación.

- 50 El ingrediente (F) se puede añadir en una cantidad de 1 a 10 partes en peso con respecto al peso del ingrediente (A), preferentemente de 1 a 10 partes por 100 partes del ingrediente A.

El efecto del agente de extensión de cadena en las propiedades de la composición de CSL endurecida es similar al del uso de un poliorganosiloxano de mayor peso molecular, pero sin el procesamiento y otras dificultades asociadas a las composiciones de organosiloxano endurecibles de alta viscosidad.

5 Los agentes de extensión de cadena adecuados para su uso en las presentes composiciones tienen una viscosidad de entre aproximadamente 0,001 y 1 Pa·s a 25°C, preferentemente de entre aproximadamente 0,001 y 0,1 Pa·s, para maximizar la concentración de átomos de hidrógeno unidos a silicio y minimizar la viscosidad de la composición de CSL de la presente invención.

10 La cantidad de grupos hidrógeno unidos a silicio incluidos en el ingrediente (F), si éste está presente, y en el ingrediente (B) es suficiente para proporcionar el grado de reticulación necesario para endurecer la composición de CSL de la presente invención hasta alcanzar la propiedad física deseada. La cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a silicio aportados por el reticulante es tal que la relación molar de los átomos de hidrógeno unidos a silicio aportados tanto por el reticulante como por el agente de extensión de cadena con respecto a los grupos vinilo o alqueno presentes en la composición de CSL de la presente invención oscila entre 0,5 y 20.

(G) Ingredientes adicionales opcionales

15 La composición de CSL de la presente invención puede contener diversos ingredientes opcionales utilizados convencionalmente en estas composiciones, como pigmentos y/o colorantes. En esta invención se puede utilizar cualquier pigmento o colorante que sea aplicable a elastómeros o revestimientos de silicona pero que no inhiba la reacción de adición por hidrosililación catalizada. Estos pigmentos y colorantes incluyen, de forma no exclusiva, negro de carbón, dióxido de titanio, óxido de cromo, óxido de bismuto vanadio y similares. En una realización preferente de la invención, los pigmentos y colorantes se utilizan en forma de una mezcla madre de pigmentos compuesta por éstos dispersados en el polidiorganosiloxano de baja viscosidad (ingrediente (A)) en una proporción de 25:75 a 70:30.

Otros ingredientes opcionales comprenden, por ejemplo, materiales de carga no de refuerzo, como cuarzo, alúmina, mica y carbonato de calcio; promotores de adhesión; productos de apresto ignífugo; y estabilizadores de calor y/o luz ultravioleta.

25 La composición de la presente invención se puede preparar combinando todos los ingredientes a temperatura ambiente. Para ello se puede utilizar cualquier técnica y dispositivo de mezcla descritos en el estado anterior de la técnica. El dispositivo particular a utilizar estará determinado por las viscosidades de los ingredientes y la composición de revestimiento endurecible final. Mezcladoras adecuadas incluyen, de forma no exclusiva, mezcladoras de paletas y mezcladoras de tipo amasadora. Puede resultar conveniente enfriar los ingredientes durante la mezcla para evitar un endurecimiento prematuro de la composición.

30 El orden de mezcla de los ingredientes no es crítico en esta invención. Preferentemente resulta conveniente preparar en primer lugar dos partes, una incluyendo el ingrediente (A), parte del ingrediente (C) y, en caso necesario, el inhibidor para el catalizador de hidrosililación, y otra que incluye el ingrediente (B), el resto del ingrediente (C) y, en caso necesario, el inhibidor para el catalizador de hidrosililación, pudiendo añadirse el ingrediente (D) a cualquiera de las partes antes de combinar las mismas. Después, las dos partes se mezclan en presencia del ingrediente (E) para formar la composición de CSL de la presente invención.

35 El textil a revestir con la composición de revestimiento endurecible de la presente invención incluye, de forma no exclusiva, algodón, poliéster, nylon y mezclas de los mismos entre sí o en combinación con otros materiales, por ejemplo una mezcla de nylon que comprende entre un 2 y un 20 por ciento de una fibra elasticada tal como Lycra® (marca comercial de Du Pont company).

40 La composición de CSL de la presente invención se puede endurecer por calentamiento a una temperatura de 200 a 400°C durante un tiempo de 3 segundos a algunos minutos. Para obtener textiles con propiedades incluso mejores, por ejemplo con menos deterioro, resulta conveniente endurecer la composición de la presente invención durante unos segundos a la temperatura arriba mencionada y repetir el calentamiento después de enfriar la composición a temperatura ambiente.

En los ejemplos de trabajo se utilizaron los siguientes ingredientes definidos a continuación:

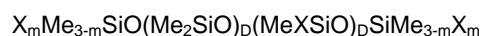
Tabla I

Vi-siloxano 1	Polidimetilsiloxano vinilo-terminal con una viscosidad de 55 Pa·s a 25°C.
Vi-siloxano 2	Polidimetilsiloxano vinilo-terminal con una viscosidad de 2 Pa·s a 25°C.
H-siloxano 1	Polidimetil-metilhidrogenosiloxano trimetilsiloxi-terminal con un 0,12% en peso de átomos de hidrógeno unidos a silicio y una viscosidad de 0,005 Pa·s a 25°C.
H-siloxano 2	Polidimetilsiloxano hidrogenodimetilsiloxi-terminal con una viscosidad de 0,011 Pa·s a 25°C.

ES 2 406 714 T3

Inhibidor 1	Metilvinilciclosiloxano (MeViSiO) _n (n < 6).
Inhibidor 2	1-etinil-1-ciclohexanol.
Sílice 1	Sílice pirógena tratada de forma hidrófoba con un área superficial de 225 m ² /g.
Catalizador 1	Un catalizador consistente en una solución compuesta por un 0,2 por ciento en peso de un complejo de platino-siloxano preparado a partir de dicloruro de platino y 1,3-diviniltetrametildisiloxano de acuerdo con el método descrito en el documento US 5.175.325, un 98 por ciento en peso de polidimetilsiloxano vinildimetilsiloxi-terminal con una viscosidad de 0,19 Pa·s a 25°C y un 1,8 por ciento en peso de 1,3-diviniltetrametildisiloxano, para obtener un contenido en platino de 1.000 ppm.

El siguiente copolímero de silicona-poliéster ("SPE") (ingrediente (D)) empleado en los ejemplos de trabajo estaba representado por la siguiente fórmula:



5 donde, para estos ejemplos, X era igual a $-(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_q\text{E}$

Tabla II

	Mol %	m	D	D'	P	Q	E
SPE1	7,7	0	22	2	12	0	OAc
SPE2	8,3	0	108	10	18	18	OAc
SPE3	13,3	1	13	2	12	0	OH
SPE4	25,7	0	8,7	3,7	12	0	OH
SPE5	33,3	0	0	1	7	0	OH
SPE6	4,3	0	70	3,2	0	2	OH

(correspondiendo el mol % a la parte poliéster y con Ac igual a acetilo).

10 Los ingredientes arriba indicados se mezclaron en las cantidades mostradas en la Tabla III para formar composiciones base homogéneas. En primer lugar, la sílice pirógena se dispuso en un recipiente y se mezcló con el Vi-siloxano de baja viscosidad, añadiéndose después los otros ingredientes. Se seleccionó el SPE de la Tabla II y se añadió a la composición en la cantidad mostrada en la Tabla IV durante el procedimiento de mezcla.

Tabla III

	Composición Base
Vi-siloxano 1	17,00
Vi-siloxano 2	54,03
H-siloxano 1	1,49
H-siloxano 2	3,43
Inhibidor 1	0,07
Inhibidor 2	0,06
Sílice 1	23,92
Total	100,00

15 La mezcla madre de pigmentos en la que el pigmento blanco de polvo de TiO₂ estaba dispersado en Vi-siloxano 2 en una proporción 65:35 se mezcló con la composición base. Después se añadió el catalizador de platino a la composición pigmentada. La Tabla IV muestra las cantidades de estos ingredientes a añadir a la composición base.

ES 2 406 714 T3

Se obtuvo una composición de revestimiento en pasta y se revistió (imprimió) sobre tejido de nylon disponible para trajes de baño utilizando una cuchilla a través de una pantalla. La composición se endureció durante 1,5 segundos a una temperatura de 400°C y, después de una pausa de 1 minuto, se endureció durante otros 1,5 segundos a la misma temperatura.

- 5 Después del endurecimiento, el tejido que tiene una película revestida, aplicada en una cantidad de 60 gramos por metro cuadrado, se evaluó al tacto para determinar la pegajosidad o la suavidad, y mediante repetición de plegado para determinar la elongación. Estas características se evaluaron en una escala de E (valor de mayor intensidad) a A (valor de menor intensidad) tal como muestra la Tabla IV.

Tabla IV

Serie N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composición de revestimiento (unidad: partes en peso)										
Comp. base	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pigmento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Catalizador	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SPE 1	1	0,1								
SPE 2			1	0,1						
SPE 3					1	0,1				
SPE 4							1	0,1		
SPE 5									1	0,1
SPE 6										
Características de la película de revestimiento										
Baja pegajosidad	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
Suavidad	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Elongación	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>

10

Tabla IV (continuación)

Serie N°	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Composición de revestimiento (unidad: partes en peso)									
Comp. base	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pigmento	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Catalizador	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SPE 1									
SPE 2	0,5	2	3						
SPE 3				2	4	5			
SPE 4									
SPE 5									
SPE 6							1	0,1	
Características de la película de revestimiento									

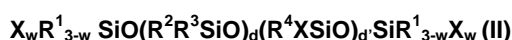
ES 2 406 714 T3

Baja pegajosidad	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>A</i>
Suavidad	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Elongación	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>

Las series nº 16 a nº 19 eran series comparativas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de caucho de silicona líquida útil para el revestimiento de textiles, que comprende:
- (A) 100 partes en peso de un polidiorganosiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno en cada molécula;
- 5 (B) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio en cada molécula, en una cantidad tal que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a silicio de este ingrediente y la cantidad total de grupos alqueno en el ingrediente (A) oscila entre 0,5:1 y 20:1;
- (C) de 5 a 50 partes en peso de un material de carga de refuerzo, con respecto a la cantidad del ingrediente (A);
- 10 (D) de 0,05 a 4,5 partes en peso de un copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles del poliéter, con respecto a 100 partes en peso del peso combinado de los ingredientes (A), (B) y (C), estando representado el copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter por la fórmula:



donde

- 15 X es $-R^5-(OC_2H_4)_y(OA)_zE$,
- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes;
- E es idéntico o diferente y se selecciona entre hidroxilo, alcoxi y carboxilo;
- A y R^5 representan ambos alqueno;
- 20 w es un número entero igual a 0, 1 o 2 y debe ser igual a 1 o 2 cuando d' es cero;
- d es un número entero de 0 a 200 y d' es un número entero de 0 a 15, estando previstos d y d' para obtener un ingrediente (D) que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles de poliéter por molécula;
- y y z son independientemente números enteros de 0 a 30, oscilando la suma de y y z entre 2 y 50; y
- (E) un catalizador de hidrosililación.

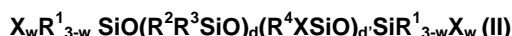
- 25 2. Composición de caucho de silicona líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque el ingrediente (A) está representado por la fórmula general I:



- 30 donde R' es un grupo alqueno; R'' no incluye ninguna insaturación etilénica y es idéntico o diferente y se selecciona individualmente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes; R''' es R' o R'' , y m representa un grado de polimerización correspondiente a una viscosidad del ingrediente (A) de al menos 0,1 Pa·s a 25°C.

- 35 3. Composición de caucho de silicona líquida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el ingrediente (A) se selecciona de entre el grupo consistente en polidimetilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal, polimetil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal, copolímero de dimetilsiloxano-3,3,3-trifluoropropilmetilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal y copolímero de dimetilsiloxano/metilfenilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal.
- 40 4. Composición de caucho de silicona líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el ingrediente (B) se selecciona de entre el grupo consistente en metilhidrogenopolisiloxano trimetilsiloxi-terminal, polidimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano trimetilsiloxi-terminal, copolímero de dimetilsiloxano-metilhidrogeno-siloxano dimetilhidrogenosiloxi-terminal, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, copolímeros compuestos por unidades $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ y unidades $SiO_{4/2}$, y copolímeros compuestos por unidades $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, unidades $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ y unidades $SiO_{4/2}$.
5. Composición de caucho de silicona líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el ingrediente (C) es sílice finamente dividida.
- 45 6. Composición de caucho de silicona líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son metilo, R^5 es propileno o isobutileno, E es hidroxilo, metoxi o acetoxi y A es propileno, isopropileno o butileno.

7. Composición de caucho de silicona líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el ingrediente (E) se selecciona de entre el grupo consistente en negro de platino, metal de platino sobre soportes sólidos, ácidos cloroplatínicos, soluciones alcohólicas de ácido cloroplatínico y complejos de ácido cloroplatínico con compuestos líquidos etilénicamente insaturados.
- 5 8. Composición de caucho de silicona líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente comprende de 1 a 10 partes en peso de un agente de extensión de cadena como ingrediente (F), que consiste en un disiloxano o un poliorganosiloxano de bajo peso molecular que contiene dos átomos de hidrógeno unidos a silicio en las posiciones terminales.
- 10 9. Método para preparar la composición de caucho de silicona líquido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste en mezclar los ingredientes (A) a (E) a temperatura ambiente.
10. Método para revestir textiles, que consiste en revestir los textiles con una composición de caucho de silicona líquida y endurecer el revestimiento resultante, caracterizado porque la composición de caucho de silicona líquida comprende:
- 15 (A) 100 partes en peso de un polidiorganosiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno en cada molécula;
- (B) un organohidrogenopolisiloxano que contiene al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio en cada molécula, en una cantidad tal que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a silicio de este ingrediente y la cantidad total de grupos alqueno en el ingrediente (A) oscila entre 0,5:1 y 20:1;
- 20 (C) de 5 a 50 partes en peso de un material de carga de refuerzo, con respecto a la cantidad del ingrediente (A);
- (D) de 0,05 a 4,5 partes en peso de un copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles del poliéter, con respecto a 100 partes en peso del peso combinado de los ingredientes (A), (B) y (C), estando representado el copolímero de polidiorganosiloxano-poliéter por la fórmula:



- 25 donde
- X es $-R^5-(OC_2H_4)_y(OA)_zE$,
- R^1, R^2, R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes;
- E es idéntico o diferente y se selecciona entre hidroxilo, alcoxi y carboxilo;
- 30 A y R^5 representan ambos alqueno;
- w es un número entero igual a 0, 1 o 2 y debe ser igual a 1 o 2 cuando d' es cero;
- d es un número entero de 0 a 200 y d' es un número entero de 0 a 15, estando previstos d y d' para obtener un ingrediente (D) que contiene entre un 5 y un 50 por ciento en moles de poliéter por molécula;
- y y z son independientemente números enteros de 0 a 30, oscilando la suma de y y z entre 2 y 50; y
- 35 (E) un catalizador de hidrosililación.

11. Método para revestir textiles según la reivindicación 10, caracterizado porque el ingrediente (A) de la composición de caucho de silicona líquida está representado por la fórmula general I:



- 40 donde R' es un grupo alqueno; R'' no incluye ninguna insaturación etilénica y es idéntico o diferente y se selecciona individualmente entre grupos hidrocarburo saturados monovalentes y grupos hidrocarburo aromáticos monovalentes; R''' es R' o R'' , y m representa un grado de polimerización correspondiente a una viscosidad del ingrediente (A) de al menos 0,1 Pa·s a 25°C.

- 45 12. Método para revestir textiles según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el ingrediente (A) de la composición de caucho de silicona líquida se selecciona de entre el grupo consistente en polidimetilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal, polimetil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano dimetilvinil-siloxi-terminal, copolímero de dimetilsiloxano-3,3,3-trifluoropropilmetil-siloxano dimetilvinilsiloxi-terminal y copolímero de dimetilsiloxano/metilfenilsiloxano dimetilvinilsiloxi-terminal.

- 5
13. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque el ingrediente (B) de la composición de caucho de silicona líquida se selecciona de entre el grupo consistente en metilhidrogenopolisiloxano trimetilsiloxi-terminal, polidimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano trimetilsiloxi-terminal, copolímero de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano dimetilhidrogenosiloxi-terminal, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, copolímeros compuestos por unidades $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ y unidades $\text{SiO}_{4/2}$ y copolímeros compuestos por unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, unidades $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ y unidades $\text{SiO}_{4/2}$.
- 10
14. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque el ingrediente (C) de la composición de caucho de silicona líquida es sílice finamente dividida.
- 15
15. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son metilo, R^5 es propileno o isobutileno, E es hidroxilo, metoxi o acetoxi y A es propileno, isopropileno o butileno.
- 15
16. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado porque el ingrediente (E) de la composición de caucho de silicona líquida se selecciona de entre el grupo consistente en negro de platino, metal de platino sobre soportes sólidos, ácidos cloroplatínicos, soluciones alcohólicas de ácido cloroplatínico y complejos de ácido cloroplatínico con compuestos líquidos etilénicamente insaturados.
- 20
17. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado porque la composición de caucho de silicona líquida comprende adicionalmente de 1 a 10 partes en peso de un agente de extensión de cadena como ingrediente (F), que consiste en un disiloxano o un poliorganosiloxano de bajo peso molecular que contiene dos átomos de hidrógeno unidos a silicio en las posiciones terminales.
- 25
18. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado porque los textiles se seleccionan de entre el grupo consistente en algodón, poliéster y nylon, opcionalmente incluyendo fibras elásticas.
19. Método para revestir textiles según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, caracterizado porque la composición se aplica mediante serigrafía.
20. Textil revestido con una composición endurecida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
21. Utilización de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para revestir textiles.
22. Utilización de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para aplicar un revestimiento sobre un material textil mediante serigrafía.