

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 416**

51 Int. Cl.:

C08J 9/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2007 E 07786726 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2035494**

54 Título: **Composición de organopolisiloxano para espuma elastómera**

30 Prioridad:

07.06.2006 FR 0605061

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

02.01.2014

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 AVENUE GEORGES POMPIDOU
69003 LYON CEDEX 03, FR**

72 Inventor/es:

**BLANC, DELPHINE;
CASAS, ROSER y
PUSINERI, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 436 416 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 organopolisiloxano para espuma elastómera

La presente invención se refiere a nuevas composiciones organopolisiloxánicas destinadas a generar una espuma elastómera (denominada "espuma de silicona" o "espuma silicona") de baja densidad, es decir menor que 0,20 g/cm², y que presenta buenas propiedades mecánicas.

La expresión "espuma de silicona" o "espuma silicona" designa una composición de poliorganosiloxano en forma de espuma. Las espumas de silicona son bien conocidas en la técnica y su preparación se describe en un cierto número de patentes.

Existen varias técnicas de obtención espumas silicona. Una primera técnica utiliza una reacción de condensación con liberación de sub-productos volátiles. Es el caso en particular en los sistemas que utilizan la reacción de condensación de tipo SiH-SiOH que permite liberar hidrógeno. Por ejemplo, en la patente francesa n° FR-A-2 589 872 se describe una composición precursora de espuma de silicona que comprende un polímero organosiliciado que comprende unas unidades siloxanos que tienen unos grupos hidroxilos unidos al silicio, un polímero organosiliciado que comprende unas unidades siloxanos que tienen unos átomos de hidrógeno unidos al silicio, un catalizador, por ejemplo un compuesto de estaño, y una carga finamente dividida que comprende sílice que se ha tratado para volverse hidrófoba. Estas composiciones se endurecen mediante una reacción de policondensación y, a pesar de ser satisfactorias en muchos aspectos, las composiciones catalizadas con estaño descritas en la patente francesa n° FR-A-2 589 872 son consideradas como poco satisfactorias debido a la utilización de un catalizador con estaño que puede ejercer ciertos efectos tóxicos indeseables. Además, las espumas así obtenidas necesitan, para presentar unas características aceptables, la utilización de una mezcladora dinámica, e incluso así la regularidad de la espumación es bastante delicada de asegurar. El coste de este tipo de producto es relativamente elevado.

Una variante descrita en la patente americana n° US-B-3,923,705 ha consistido en proponer unas composiciones que comprenden unos polidiorganosiloxanos que tienen unos átomos de hidrógeno unidos al silicio disponible para una reacción de condensación con unos polidiorganosiloxanos que tienen unos grupos hidroxilados unidos al silicio (silanoles) en presencia de un catalizador de platino. Esta reacción permite así construir la red produciendo al mismo tiempo el hidrógeno gaseoso necesario para la formación de una espuma de silicona. En este tipo de formulación, la formación de gas es asimismo proporcional a la velocidad de reticulación, y por lo tanto la densidad de las espumas obtenidas es difícilmente controlable, explicando así las dificultades para obtener unas espumas de baja densidad mediante esta técnica. Estas composiciones pueden comprender además un polidiorganosiloxano que tiene unos grupos vinilo unidos al silicio que se reticulan simultáneamente mediante reacción de poliadición con los polidiorganosiloxanos que tienen unos átomos de hidrógeno unidos al silicio, participando así en la construcción de la red de la espuma de silicona.

Según otra variante descrita en la patente americana n° US-B-4,189,545, unas espumas de silicona son preparadas a partir de una composición que comprende agua, un polidiorganosiloxano que tiene unos grupos vinilo unidos al silicio, un polidiorganosiloxano que tiene unos átomos de hidrógeno unidos al silicio, llevados por unas unidades en la cadena y no sólo en el extremo de la cadena, para poder desempeñar un papel de reticulante. El agua reacciona con el polisiloxano con función hidruros produciendo así hidrógeno gaseoso y un silanol. El silanol reacciona entonces con el polidiorganosiloxano con función hidruros mediante una reacción de condensación, generando así una segunda molécula de hidrógeno gaseoso mientras que otro polidiorganosiloxano que tiene unos grupos vinilo unidos al silicio reaccionará simultáneamente por una reacción de adición con otro polidiorganosiloxano con función hidruro, participando así en la construcción de la red de la espuma de silicona. La principal contribución proporcionada por esta técnica es que el hidrógeno gaseoso es producido sin adición de silanol y con la adición de una pequeña cantidad de agua.

Otra técnica utiliza unos agentes o aditivos porógenos, añadidos en la matriz de silicona, que, bajo la acción del calor, expande el material:

- bien por descomposición con liberación de gas, caso en particular de los derivados de tipo azo, por ejemplo la azodicarbonamida, que va a permitir liberar nitrógeno, gas carbónico y amoníaco. Este tipo de agente poróforo, a pesar del hecho de que sea ampliamente utilizado para otros materiales, plantea serios problemas de toxicidad (liberación de hidrazina),

- o bien por cambio de fase (líquida a gas) - caso en particular de disolventes de bajo punto de ebullición.

Otra técnica utiliza una introducción mecánica de un gas (nitrógeno) en la matriz de silicona bajo presión seguida de un paso en un mezclador dinámico, lo que permite acceder a espumas que tienen buenas características, pero necesitan un equipamiento muy pesado y costoso.

Finalmente, se puede citar también una técnica que utiliza unas microondas (patente americana n° US-B-4,026,844).

Sin embargo, las técnicas que usan silanol como fuente de agente poróforo tienen tendencia a dar unas espumas que presentan unas densidades demasiado elevadas para numerosas aplicaciones, por ejemplo las destinadas a la industria del transporte. Además, cuando se obtienen unas espumas de densidad media, esto se hace la mayoría de las veces en detrimento de las propiedades mecánicas (resistencia a la ruptura, resistencia al desgarro, etc.).

5 La producción de espumas de siliconas de baja densidad a partir de composición poco viscosa sigue siendo un problema que suscita el interés. Por ejemplo, la patente americana nº US-B-4,418,157 describe unas composiciones precursoras de espumas de silicona que presentan, antes de la reticulación, una viscosidad menor que 100.000 mPa.s. Como se indica en esta patente, se conoce (véase la columna 2, líneas 13 a 24) que cuanto más elevada es la viscosidad de la composición menos densa es la espuma resultante. Es por eso que en esta patente se describe un nuevo enfoque, que consiste en preparar una composición que tiene una viscosidad menor que 100.000 mPa.s y que comprende una base silicona apta para reticular por poliadición o policondensación, una resina silicona de tipo "MQ" (nomenclatura de las siliconas tal como se describe por ejemplo en la obra de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", Academic PRes, 1968, 2ª edición, en las páginas 1 a 9), que comprende eventualmente unas funciones viniladas y agua, que está descrita como un constituyente clave para la génesis de hidrógeno gaseoso, como se ha descrito antes.

Como otro ejemplo de espuma de silicona de baja densidad, se puede citar la patente americana nº US-B-5,436,274 que describe unas composiciones que comprenden una base silicona apta para reticular por poliadición una resina silicona de tipo "MQ" que comprende unas funciones viniladas y agua, cuya presencia es indispensable (referenciada como reactivo D en este patente) y una mezcla de un alcohol ("alcohol") y un diol específico.

20 Sin embargo, estas composiciones precursoras de espumas de silicona de baja densidad tienen como inconveniente presentar unos problemas de homogeneidad al almacenamiento debido a la separación del agua de los otros constituyentes. Por ejemplo, en el caso de composiciones precursoras que se presentan en forma de bi-componente y después de un largo almacenamiento, es entonces necesario mezclar el agua con los otros constituyentes, antes de mezclar las dos partes de la composición. En efecto como está claramente indicado en la patente francesa nº FR-A-2419962 (equivalente de la patente americana nº US-B-4,189,545), es esencial que el agua pueda reaccionar con el polisiloxano con función hidruros ($\equiv\text{SiH}$) en la cadena a razón de al menos 0,2 moles de hidruro por mol de agua para que sea liberado suficiente hidrógeno gaseoso para producir una espuma conveniente.

Además, a pesar de que las composiciones descritas en la patente americana nº US-B-4,418,157 (ejemplos 1 a 4) permiten generar unas espumas que tienen buenas propiedades mecánicas, las densidades obtenidas están comprendidas entre 0,28 y 0,41 g/cm³ que no están ya, por lo tanto, adaptadas a las expectativa de la industria, por ejemplo la industria del transporte, que está siempre a la búsqueda de espumas cada vez menos densas a fin de aligerar las estructuras (automóviles, aviones, trenes, barcos, etc.) manteniendo al mismo tiempo las buenas propiedades mecánicas.

35 En la referencia WO-A-00/46282 está descrito un ejemplo de una composición precursora de espuma de silicona que presenta una resistencia mejorada a la combustión. La composición descrita comprende una base de silicona reticulante mediante una reacción de poliadición (aceite polidiorganosiloxano con función $\equiv\text{SiH}$ /aceites polidiorganosiloxano con función $\equiv\text{SiVi}$ /catalizador de Pt, con Vi = grupo vinilo), un compuesto con función hidroxilo y wolastonita (los ejemplos describen unas composiciones altamente cargadas, aproximadamente 21 partes en peso de cargas con respecto al peso total de la composición). Se debe de señalar que las viscosidades de las composiciones preparadas en los ejemplos (ejemplo 1, tabla 2) son todas superiores a 190.000 mPa.s. Como se ha indicado anteriormente, se conoce (documento US-B-4,418,157, véase columna 2, líneas 13 a 24) que cuanto más elevada sea la viscosidad de la composición, menos densa será la espuma resultante. Se observará que de la composición más viscosa (tabla 2, página 13, composición [1-1], viscosidad de 274.000 mPa.s) a la composición menos viscosa [1-3] (viscosidad = 198.000 mPa.s) la densidad de la espuma obtenida aumenta (de 0,20 g/cm³ a 0,25 g/cm³), confirmando así la enseñanza conocida en lo que se refiere a la dificultad de obtener unas espumas de baja densidad a partir de una composición de baja viscosidad antes de la reticulación. Ahora bien, por razones de optimización en cuanto a la aplicación de estas composiciones, bien por el usuario final o bien por los empresas que utilizan unas líneas de producción de espuma de silicona, es vital poder disponer de una composición que, antes de la reticulación, se presente en una forma poco viscosa y que fluya fácilmente por las herramientas apropiadas. Por "composición poco viscosa" se entienden unas composiciones que tienen una viscosidad a 25°C menor que 15.000 mPa.s.

Además, la industria de las espumas de silicona está siempre a la búsqueda de nuevas composiciones, precursores de espuma de silicona, que tengan una baja viscosidad, es decir menor que 15.000 mPa.s a 25°C, y susceptible de presentar buenas propiedades de resistencia a la combustión. En efecto, es necesario no obstante un excelente comportamiento a la llama, ya que las espumas siliconas son frecuentemente utilizadas para la protección de elementos esenciales, tales como cables eléctricos, relés electrónicos, destinados por ejemplo a equipos para tratar productos peligrosos o a unos dispositivos que transportan seres humanos. El mal estado de funcionamiento de estos elementos durante un incendio podría impedir el funcionamiento de los sistemas de alerta o de seguridad.

La problemática aquí considerada puede por lo tanto resumirse como la búsqueda de un compromiso técnico entre especificaciones, a priori antinómicas, para la preparación de una composición de baja viscosidad, es decir menor

que 50.000 mPa.s, precursora de una espuma de silicona de baja densidad, es decir menor que 0,20 g/cm³ y que tiene buenas propiedades mecánicas.

5 La presente invención tiene por lo tanto por objetivo proporcionar una nueva composición organopolisiloxánica de baja viscosidad, es decir menor que 15.000 mPa.s, destinada a generar después de la reticulación una espuma de silicona de baja densidad, es decir menor que 0,20 g/cm³, y que presenta buenas propiedades mecánicas.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una nueva composición organopolisiloxánica de baja viscosidad, es decir menor que 15.000 mPa.s, destinada a generar, después de la reticulación, una espuma de silicona de baja densidad y que presenta buenas propiedades de resistencia a la combustión.

10 La solicitante ha encontrado ahora de manera muy sorprendente que es posible obtener una espuma de silicona que presenta las propiedades siguientes:

- una densidad menor que 0,20 g/cm³, y
- una resistencia a la ruptura mayor que 0,10 MPa;

a partir de una composición específica cuya viscosidad antes de la reticulación es menor que 15.000 mPa.s.

15 La presente invención tiene por lo tanto como objeto una composición organopolisiloxánica que, después de la reticulación, forma una espuma que presenta las propiedades siguientes:

- una densidad menor que 0,20 g/cm³,
- una resistencia a la ruptura mayor que 0,10 MPa;
- no comprendiendo dicha composición antes de la reticulación:

20 (i) agua como agente porógeno susceptible de generar en presencia de un polisiloxano con función hidruros del hidrógeno gaseoso,

(ii) poliorganosiloxano que comprende unos grupos hidroxilos, y

(iii) polidiorganosiloxano cíclico que comprende unas funciones $\equiv\text{SiH}$, y

- estando dicha composición constituida de:

25 (A) al menos un poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquenos, de C₂-C₆ unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s,

(B) al menos un poliorganosiloxano (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferentemente al menos tres unidades $\equiv\text{SiH}$ y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s,

30 (C) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador (C) compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,

(D) al menos un compuesto (D) seleccionado entre grupo constituido por el n-propanol, el n-butanol, el n-hexanol y el n-octanol,

35 (E) eventualmente al menos un aceite (E) diorganopolisiloxánico bloqueado en cada extremo de su cadena por una unidad triorganosiloxi cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los grupos arilo tales como xililo, tolilo y fenilo,

(F) eventualmente al menos una carga mineral y/o metálica (F),

(G) eventualmente al menos un aditivo (G), y

40 (H) al menos una resina poliorganosiloxano (H) que responde a las condiciones (1) y (2) siguientes:

(1) dicha resina está presente a razón de al menos 10% en peso con respecto al peso total del poliorganosiloxano (A) y de la resina poliorganosiloxano (H) (= relación en peso (H)/[(A)+(H)] x 100); y

(2) dicha resina comprende al menos dos unidades siloxilos diferentes seleccionadas entre las de las fórmulas (I) y (II) siguientes:

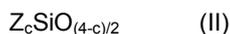
45
$$\text{W}_a\text{Z}_b\text{SiO}_{(4(a+b))/2} \quad (\text{I})$$

en la que:

- los símbolos W, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alqueno de C₂-C₆;

5 - los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente no hidrolizable, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, eventualmente halogenado y, preferentemente seleccionado entre los grupos alquilo, así como entre los grupos arilo, y

- a es 1 ó 2, preferentemente 1, b es 0, 1 ó 2, y la suma de a + b es igual a 1, 2 ó 3, y

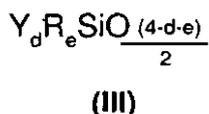


en la que Z tiene el mismo significado que anteriormente y c es igual a 0, 1, 2 ó 3, y una al menos de las unidades (I) o (II) es una unidad T o Q,

10 - con, como condición suplementaria, que la elección, la naturaleza y de la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición debe ser menor que 15.000 mPa.s.

15 Todas las viscosidades en cuestión en la presente memoria corresponden a un tamaño de viscosidad dinámico que se mide, de manera en sí conocida, a 25°C. Las viscosidades se miden con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD según las indicaciones de la norma AFNOR NFT 76 106 de mayo de 1982. Estas viscosidades corresponden a un tamaño de viscosidad dinámica a 25°C denominada "Newtoniana", es decir la viscosidad dinámica que se mide, de manera en sí conocida, a un gradiente de velocidad de cizallamiento suficientemente bajo para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad.

20 Como se conoce en sí, el poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alqueno, de C₂-C₆ unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, puede estar en particular formado de al menos dos unidades siloxilo de fórmula:

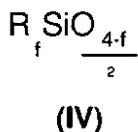


en la que:

- Y es un alqueno de C₂-C₆, preferentemente vinilo,

25 - R es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y está generalmente seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, y los grupos arilo tales como xililo, toliilo y fenilo,

- d es 1 ó 2, e es 0, 1 ó 2, y d + e = 1, 2 ó 3, siendo eventualmente todos las otras unidades unas unidades de fórmula media:



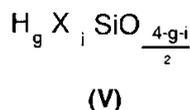
30

en la que R tiene el mismo significado que anteriormente, y f = 0, 1, 2 ó 3.

Unos ejemplos de poliorganosiloxano (A) son, por ejemplo, los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililos, los copolímeros (metivinil)(dimetil)polisiloxanos con extremos trimetilsililos, los copolímeros (metivinil)(dimetil)polisiloxanos con extremos dimetilvinilsililos.

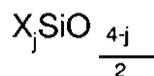
35 En la forma más recomendada, el poliorganosiloxano (A) contiene unas unidades siloxi vinílicas terminales.

Como es conocido en sí, el poliorganosiloxano (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferentemente al menos tres unidades ≡SiH, y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s y puede estar en particular formado de unidades siloxilo de fórmula:



en la que:

- 5 - X es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y está generalmente seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los grupos arilo tales como xililo, toliilo y fenilo,
- g = 1 o 2, preferiblemente igual a 1, i = 0, 1 ó 2, y g + i = 1, 2 ó 3, siendo eventualmente todas las otras unidades unas unidades de fórmula media:



(VI)

en la que X tiene el mismo significado que anteriormente y j = 0, 1, 2 ó 3.

- 10 Unos poliorganosiloxano (B) apropiados son los polimetilhidrogenosiloxanos, los copolímeros metilhidrogenodimetilsiloxanos.

El catalizador (C) compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino es también bien conocido. Los metales del grupo del platino son los conocidos bajo el nombre de platinoides, denominación que agrupa, además del platino, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio y el iridio. Se utilizan, preferiblemente, los compuestos del platino y del rodio. Se pueden utilizar en particular los complejos del platino y de un producto orgánico descrito en las patentes US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 y las patentes europeas EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 y EP-A-0 190 530, los complejos del platino y de organosiloxanos vinilados descritos en la patente US-A-3 419 593. El catalizador generalmente preferido es el platino. Se da preferencia a la solución o complejo de Karstedt, tal como se describe en el documento US-A- 3 775 452.

- 20 Entre los compuestos (D) útiles según la invención, se puede citar el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el 2-butanol, el terc-butanol, el n-hexanol, el n-octanol y el alcohol bencílico. Se prefieren particularmente el n-propanol, el n-butanol, el n-hexanol y el n-octanol.

De manera preferida, el constituyente (E) es un polidimetilsiloxano lineal, no funcionalizado, es decir con unidades recurrentes de fórmula $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ y que presentan en sus dos extremos unas unidades $(CH_3)_3SiO_{1/2}$.

- 25 Como carga mineral (F) se pueden citar en particular las cargas de refuerzo y de relleno.

Sin embargo, la naturaleza y la cantidad de la carga se determinarán para obtener, después de la mezcla de todos los componentes, una viscosidad de la composición menor que 50.000 mPa.s. Así, ciertas cargas serán desestimadas debido a un poder viscosante demasiado elevado.

- 30 Estas cargas pueden presentarse en forma de productos muy finamente divididos, cuyo diámetro particular medio es menor que 0,1 μm . Entre estas cargas figuran en particular las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica es generalmente mayor que 10 m^2/g y se sitúa lo más frecuentemente en el intervalo de 20-300 m^2/g .

35 Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos más toscamente divididos, de diámetro medio mayor que 0,1 μm . Como ejemplos de tales cargas, se puede citar en particular el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, la arcilla calcinada, el óxido de titanio del tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, las diferentes formas de alúmina (hidratada o no), el nitruro de boro, el litopón, el metaborato de bario; su superficie específica es generalmente menor que 30 m^2/g .

- 40 Unas cargas pueden haber sido modificadas en superficie, por tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente utilizados para este uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesas FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente inglesa GB-A-1 024 234). Las cargas tratadas contienen, en la mayoría de los casos, del 3 al 30% de su peso de compuestos organosilícicos. Las cargas pueden ser así tratadas antes o después de su incorporación en la fórmula.

Las cargas pueden estar constituidas de una mezcla de varios tipos de cargas de granulometrías diferentes.

- 45 La presencia de una carga metálica (F) específica permite mejorar de modo bastante significativo la resistencia a la combustión de las espumas. Como cargas metálicas (F) se pueden citar, por ejemplo:

(a) un aditivo a base de una mezcla de platino con un óxido mixto de hierro o un óxido de cerio-IV tal como se describe en la solicitud FR-A-2 757 869, en particular las mezclas siguientes:

- una mezcla de platino en forma de complejo o de compuesto del platino y de una mezcla FeO/Fe₂O₃;

- una mezcla de platino en forma de complejo o de compuesto de platino y de un óxido y/o el hidróxido de cerio-IV;

5 - una mezcla de platino en forma de complejo o de compuesto de platino y de un constituyente que consiste en una combinación del óxido y/o el hidróxido de cerio-IV con el óxido de titanio TiO₂; y

- una mezcla de platino en forma de complejo o de compuesto de platino y de un constituyente que consiste en una combinación del óxido y/o hidróxido de cerio-IV, de óxido de titanio TiO₂ y de un compuesto FeO/Fe₂O₃

10 (b) una mezcla de platino y de un óxido mixto de hierro de fórmula (FeO)_x, (Fe₂O₃)_y, en la que la relación x/y está comprendida entre 0,05/1 y 1/1, tal como se describe en la solicitud de patente JP-A-76/035 501,

(c) una mezcla de platino con al menos un óxido de metal raro, en particular una mezcla de platino con el óxido de cerio-IV CeO₂ tal como se describe en las solicitudes FR-A-2 166 313, EP-A-0 347 349, FR-A-2 166 313 y EP-A-0 347 349,

15 (d) unos óxidos de titanio, por ejemplo los productos comercializados por la compañía Degussa bajo la denominación Aeroxide[®], por ejemplo el producto "Aeroxide[®] TiO₂ PF2", y

(e) los hidróxidos de aluminio hidratados o no hidratados, los óxidos de hierro y los óxidos de hidróxido de cerio.

La carga metálica (F) particularmente preferida es la descrita en el párrafo (a) o (d) anterior.

20 Como aditivo (G), se puede incorporar en particular un inhibidor del catalizador a fin de retardar la reticulación. Estos inhibidores son conocidos. Se puede utilizar en particular las aminas orgánicas, los silazanos, las oximas orgánicas, los diésteres de diácidos carboxílicos, las cetonas acetilénicas y los alcoholes acetilénicos (véase por ejemplo los documentos FR-A-1 528 464, 2 372 874 y 2 704 553). El inhibidor, cuando se utiliza uno, puede ser introducido a razón de 0,0001 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,001 a 3 partes en peso, por 100 partes de poliorganosiloxanos (A). Las fosfinas, fosfitas y fosfonitas también pertenecen a los inhibidores utilizables en la invención. Se pueden citar en particular los compuestos de fórmula P(OR)₃ descritos en la patente US-B-6 300 455.

25 Estos inhibidores son añadidos en cantidad en peso comprendida entre 1 y 50.000 ppm con respecto al peso de la composición de silicona total, en particular entre 10 y 10.000 ppm, preferentemente entre 20 y 2000 ppm.

30 Las resinas poliorganosiloxanos (H) son unos oligómeros o polímeros organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el comercio. Se presentan en forma de soluciones, preferiblemente siloxánicas. Como ejemplos de oligómeros o de polímeros organopolisiloxanos ramificados se pueden citar las resinas MQ, las resinas "MDQ", las resinas "TD" y las resinas "MDT", las funciones alqueno pueden ser transportadas por las unidades siloxilos M, D y/o T. Como ejemplo de resinas que convienen particularmente bien, se pueden citar las resinas MDQ viniladas que tienen una cantidad ponderal en grupo vinilo comprendida entre el 0,2 y el 10% en peso.

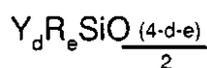
35 Se utiliza aquí un convenio admitido en la técnica para la designación de las unidades de las siliconas según el número de átomos de oxígeno unidos al silicio. Este convenio utiliza las letras M, D, T u Q (abreviaturas de "mono", "di", "tri" y "cuatro" para designar este número de átomos de oxígeno. Esta nomenclatura de las siliconas está descrita por ejemplo en el trabajo de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ª edición, en las páginas 1 a 9.

Según una variante preferida de la invención, la composición organopolisiloxánica según la invención está caracterizada por que:

40 - el poliorganosiloxano (A) comprende, por molécula, al menos dos unidades siloxilos terminales que comprenden cada una un grupo alqueno, de C₂-C₆ unidos al silicio, y

- dicha composición comprende además un segundo poliorganosiloxano (A2) que comprende, por molécula, al menos tres grupos alqueno de C₂-C₆ unidos al silicio.

45 Dicho poliorganosiloxano (A2) tiene una viscosidad a 25°C comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, preferentemente comprendida entre 50 y 10.000 mPa.s y aún más preferentemente comprendida entre 100 y 5000 mPa.s, y puede estar formado de al menos tres unidades siloxilo de fórmula:



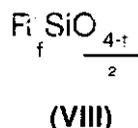
(VII)

en la que:

- Y es un alqueno de C₂-C₆, preferiblemente vinilo,

5 - R es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y está generalmente seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, y los grupos arilo tales como xililo, toliilo y fenilo,

- d es 1 ó 2, e es 0, 1 ó 2, y d + e = 1, 2 ó 3, siendo eventualmente todas las otras unidades unas unidades de fórmula media:



10 en la que R tiene el mismo significado que para la unidad (VII), y f = 0, 1, 2 ó 3.

Según un modo de realización preferido, el poliorganosiloxano (A2) tiene una viscosidad a 25°C comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, preferentemente comprendida entre 50 y 10.000 mPa.s y aún más preferentemente comprendida entre 100 y 5000 mPa.s.

15 Los poliorganosiloxanos vinilados (A) y (A2), las resinas poliorganosiloxanos (H) y los poliorganosiloxanos con función hidruro (B) son en cantidades tales que se asegura una relación entre las funciones ≡SiH y los ≡SiVi comprendida en particular entre 0,5 y 10 y preferentemente comprendido entre 1 y 6.

Según otro modo de realización de la invención, la composición organopolisiloxánica según la invención comprende:

(A) 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alqueno de C₂-C₆ unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s,

20 (B) de 0,5 a 50 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferentemente al menos tres unidades ≡SiH y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s,

(C) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador (C) compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,

25 (D) de 0,05 a 50 partes en peso de al menos un compuesto (D) seleccionado entre grupo constituido por el n-propanol, el n-butanol, el n-hexanol y el n-octanol,

30 (E) de 0 a 50 partes en peso de al menos un aceite (E) diorganopolisiloxánico bloqueado en cada extremo de su cadena por una unidad triorganosiloxi cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los grupos arilo tales como xililo, toliilo y fenilo,

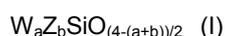
(F) de 0 a 150 partes de al menos una carga mineral y/o metálica (F),

(G) de 0 a 10 partes en peso de al menos un aditivo (G), y

(H) al menos una resina poliorganosiloxano (H) que responde a las condiciones (1) y (2) siguientes:

35 (1) dicha resina está presente a razón de al menos el 10% en peso con respecto al peso total del poliorganosiloxano (A) y de la resina poliorganosiloxano (H) (= relación en peso (H)/[(A)+(H)] x 100); y

(2) dicha resina comprende al menos dos unidades siloxilos diferentes seleccionadas entre las de fórmulas:



en la que:

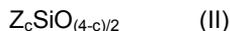
40 - los símbolos W, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alqueno de C₂-C₆;

- los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente no hidrolizable, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, eventualmente halogenado y, preferentemente seleccionado entre los grupos alquilo, así como entre los grupos arilo, y

ES 2 436 416 T3

- a es 1 ó 2, preferiblemente 1, b es 0, 1 ó 2 y la suma a + b es igual a 1, 2 ó 3,

con eventualmente al menos una parte de las otras unidades que son unas unidades de fórmula media (II) siguiente:



5 en la que Z tiene el mismo significado que anteriormente y c es igual a 0, 1, 2 ó 3, y una al menos de las unidades (I) o (II) es una unidad T o Q,

- con, como condición suplementaria, que la elección, la naturaleza y de la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición debe ser menor que 15.000 mPa.s.

10 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un sistema precursor {bicomponente (C)} de la composición silicona descrita antes. Tal sistema precursor se presenta en dos partes A y B distintas, destinadas a ser mezcladas para formar la composición. La parte A comprende el catalizador (C) y el compuesto (D) y una parte B comprende el poliorganosiloxano (B), los otros constituyentes (A), (E), (F), (G) y (H) están presentes en la parte A, en la parte B o en las partes A y B.

15 La presente invención tiene asimismo por objeto una espuma de silicona susceptible de ser obtenida por reticulación de una composición organopolisiloxano según la invención tal como se ha definido antes y que presenta las propiedades siguientes:

- una densidad menor que 0,20 g/cm³, y

- una resistencia a la ruptura mayor que 0,10 MPa.

El último objeto de la invención se refiere a los objetos obtenidos por la conformación de la espuma de silicona según la invención.

20 La invención es particularmente útil para la preparación de espumas de relleno o de juntas de espuma en el campo de la construcción, del transporte, del aislamiento eléctrico o del electrodoméstico.

La invención es asimismo útil en el campo de la tampografía o paramédico.

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

25 Ejemplo 1 a 8: Preparación de espumas silicona que reticulan a temperatura ambiente.

En la presenta descripción:

- el término "Vi" significa un grupo vinilo "-CH₂=CH₂",

- la abreviatura "R/R" significa la resistencia a la ruptura, en MPa según la norma AFNOR NF T 46002,

- la abreviatura "A/R" significa el alargamiento a la ruptura en % según la norma anterior,

30 - la abreviatura "R/d" significa la resistencia al desgarro en N/mm.

Se prepara una composición bi-componente que comprende unas partes P1 y P2 cuyas composiciones están descritas en la tabla 1.

1) Naturaleza de los ingredientes citados en la parte P1 de las composiciones ensayadas:

- a: resina poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M, D^{Vi} y Q (o "MD^{Vi}Q").

35 - b: Aceite poldimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad Vi(CH₃)₂SiO_{1/2} que tiene una viscosidad de 100.000 mPa.s a 25°C.

- b1: Poldimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH₃)₂ViSiO_{1/2} y cuya viscosidad es de 3500 mPa.s a 25°C.

- b2: Poldimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH₃)₂ViSiO_{1/2} y cuya viscosidad es de 6000 mPa.s a 25°C.

- b3: Poldimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH₃)₂ViSiO_{1/2} y cuya viscosidad es de 6000 mPa.s a 25°C.

40 - c: Tierra de diatomeas comercializada bajo la denominación comercial CELITE-SF.

- d: Butanol,

- d': Agua

- e: Catalizador con platino de Karstedt.

- f: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C.

2) Naturaleza de los ingredientes citados en la parte P2 de las composiciones:

5 - a: Resina poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M, D^{Vi} y Q (o "MD^{Vi}Q"), con M= $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $D^{Vi} = (CH_3)ViSiO_{2/2}$ y Q= $SiO_{4/2}$.

- b: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $Vi(CH_3)_2SiO_{1/2}$ que tiene una viscosidad de 100.000 mPa.s a 25°C.

10 - b1: Polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ y cuya viscosidad es de 3500 mPa.s. El contenido en vinilo de esta composición es del 0,6% en peso.

- b2: Polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ y cuya viscosidad es de 60000 mPa.s. El contenido en vinilo de esta composición es del 0,8% en peso.

- b3: Polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ y cuya viscosidad es de 600 mPa.s a 25°C.

15 - f: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C.

- g: Aceite poli(vinilmetil)(dimetil)siloxano que comprende una cantidad en unidad D^{Vi} del 2% en peso y en unidad M^{Vi} del 0,4% en peso (aceite con grupos vinilados colgantes).

- i: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$

20 - h Aceite polimetildihidrogenosiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

- j: Solución que contiene el 1% de etinilciclohexanol en un aceite polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ y que tiene una viscosidad de 600 mPa.s a 25°C.

La tabla 1 siguiente describe las composiciones ensayadas.

Tabla 1

COMPOSICIONES: PARTES EN PESO									
Constituyentes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Contra-ejemplo 6	Contra-ejemplo 7	Contra-ejemplo 8	
Parte P1	<u>a</u>	18,75	20,25	32,4	20,25	20,25	0	0	20,25
	<u>b1</u>	56,25	60,75	0	60,75	60,75	0	87	60,75
	<u>b2</u>	0	0	48,6	0	0	0	0	0
	<u>b3</u>	0	0	6	0	0	0	0	0
	<u>b</u>	6	6	0	6	6	87	0	6
	<u>c</u>	10	10	10	10	10	10	10	10
	<u>d</u>	3	3	3	3	3	3	3	0
	<u>d'</u>	0	0	0	0	0	0	0	0,73
	<u>e</u>	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
	<u>f</u>	6	0	0	0	0	0	0	2,27
Parte P2	<u>a</u>	10	16,1	25,7	13,5	13,5	0	0	14
	<u>b1</u>	30	48,2	0	40,5	40,5	0	72,3	42
	<u>b2</u>	0	0	38,6	0	0	0	0	0

ES 2 436 416 T3

<u>b</u> ₃	0	0	10	0	0	0	0	0
<u>b</u>	30	10	0	20,3	18,3	72,3	0	18,3
<u>g</u>	0	0	0	0	2	2	2	0
<u>h</u>	18	18	18	18	18	18	18	18
<u>i</u>	7	7	7	7	7	7	7	7
<u>j</u>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<u>f</u>	4,9	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Viscosidad P1+P2 mPa.s	5200	3200	11600	4400	3500	55000	2100	5200

3) Realización:

A 50 partes en volumen del componente P1, se añaden 50 partes en volumen del componente P2. El espumado y la reticulación son obtenidos después de la mezcla manual con la ayuda de una espátula, a 23°C, durante 30 segundos aproximadamente. Las espumas obtenidas son evaluadas (resultados consignados en la tabla 2).

5

4) Ensayos:

Tabla 2: Ejemplos según la invención.

Propiedades		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Densidad de la espuma reticulada (g/cm ³)		0,18	0,18	0,16	0,18	0,18
DS00 después de 1 día a 23°C		33 +/- 1	54 +/- 1	55 +/- 1	44 +/- 1	51 +/- 2
Propiedades mecánicas después de 1 día a 23°C	R/R (MPa)	0,16	0,20	0,16	0,13	0,20
	A/R (%)	66	49	47	47	49
	R/d (N/mm)	1,0	0,7	1,03	1,05	0,8
Tamaño de las burbujas		Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas

Tabla 3 : Ejemplos comparativos.

Propiedades		Contra-ejemplo 6	Contra-ejemplo 7	Contra-ejemplo 8
Densidad de la espuma reticulada (g/cm ³)		0,26	0,26	0,28
DS00 después de 1 día a 23 °C		No medible	23 +/- 2	54 +/-1
Propiedades mecánicas después de 1 día a 23°C	R/R (MPa)	No medible	0,04	0,39
	A/R (%)	No medible	49	57
	R/d (N/mm)	No medible	0,3	1,7

ES 2 436 416 T3

Tamaño de las burbujas	No medible	Grandes	Pequeñas
------------------------	------------	---------	----------

- Tamaños de los poros menores que 1 mm = "pequeñas burbujas".

- Tamaño de los poros >> 1 mm = "grandes burbujas".

- 5 Los ejemplos 1 a 5 y los contra-ejemplos 6 a 8, ponen en evidencia la presencia indispensable de la resina y la importancia del sistema de espumación. En efecto, la sustitución del alcohol por agua conduce a espumas de densidades claramente más elevadas (ver el contra-ejemplo 8, presencia de la resina pero con sistema de espumación a base de agua). Las composiciones según la invención permiten obtener unas espumas de baja densidades (menores que 0,20 g/cm³) y que tienen buenas propiedades mecánicas.
- 10 Los ejemplos 1, 2 y 3 muestran que una cantidad importante de resina permite al mismo tiempo disminuir las densidades y aumentar la dureza Shore 00 (DS00).
- Los ejemplos 4 y 5 muestran que la adición en baja cantidad de un aceite con unas unidades viniladas en la cadena permite modular la DS00 conservando mientras una baja densidad y buenas propiedades mecánicas.
- Para el contra-ejemplo 6, no ha sido posible preparar las probetas para medir las propiedades mecánicas y la dureza debido a una viscosidad mayor que 50000 mPa.s (expansión de la composición difícil).
- 15 Ejemplos 9 a 11: Preparación de espumas silicona reticulantes a temperatura ambiente que tienen una buena resistencia al fuego
- Se prepara una mezcla por mezclado de los ingredientes tales como se describen en la tabla 4.
- 1) Naturaleza de los ingredientes citados en la parte P1 de las composiciones ensayadas:
- a: resina poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M, D^{Vi} y Q (o "MD^{Vi}Q").
 - 20 - b: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad Vi(CH₃)₂SiO_{1/2} que tiene una viscosidad de 100.000 mPa.s a 25°C.
 - b1: Polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH₃)₂ViSiO_{1/2} y cuya viscosidad es de 3500 mPa.s a 25°C.
 - c: Tierra de diatomeas comercializada bajo la denominación comercial CELITE-SF.
 - c1: Dióxido de titanio, comercializado bajo la denominación comercial Aeroxide[®] TiO2 P25
 - 25 - c2: Dióxido de titanio, comercializado bajo la denominación comercial Aeroxide[®] TiO2 PF2
 - c3: Óxido de hierro, comercializado bajo la denominación comercial Bayferrox[®] 306.
 - c4: Hidróxido de cerio.
 - c5: Alúmina trihidratada, comercializada bajo la denominación comercial APYRAL[®] 40 VSL.
 - d: Butanol,
 - 30 - e: Catalizador con platino de Karstedt.
 - f: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad (CH₃)₃SiO_{1/2} que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C.
- 2) Naturaleza de los ingredientes citados en la parte P2 de las composiciones ensayadas:
- a: Resina poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M, D^{Vi} y Q (o "MD^{Vi}Q").
 - 35 - b: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad Vi(CH₃)₂SiO_{1/2} que tiene una viscosidad de 100.000 mPa.s a 25°C.
 - b1: Polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH₃)₂ViSiO_{1/2} y cuya viscosidad es de 3500 mPa.s. El contenido en vinilo de esta composición es del 0,6% en peso.
 - f: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad (CH₃)₃SiO_{1/2} que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C.
 - 40 - i: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad (CH₃)₂HSiO_{1/2}

ES 2 436 416 T3

- h Aceite polimetildihidrogenosiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de las cadenas por una unidad $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$.

- j: Solución que contiene el 1% de etilciclohexanol en un aceite polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{1/2}$ y que tiene una viscosidad de 600 mPa.s a 25°C.

5 La tabla 4 siguiente describe las composiciones ensayadas.

Tabla 4

COMPOSICIONES: PARTES EN PESO				
Constituyentes	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	
Parte P1	<u>a</u>	18,75	18,75	18,75
	<u>b1</u>	56,25	56,25	56,25
	<u>b</u>	6	6	6
	<u>c</u>	4,5	8	0
	<u>c1</u>	1	0	0
	<u>c2</u>	0	2	0
	<u>c3</u>	0,5	0	0
	<u>c4</u>	4	0	0
	<u>c5</u>	0	0	10
	<u>d</u>	3	3	3
	<u>e</u>	0,09	0,09	0,09
	<u>f</u>	6	6	6
	Parte P2	<u>a</u>	10	10
<u>b1</u>		30	30	30
<u>b</u>		30	30	30
<u>h</u>		18	18	18
<u>l</u>		7	7	7
<u>j</u>		0,1	0,1	0,1
<u>f</u>		4,9	4,9	4,9
Viscosidad P1+P2 mPa.s	4 800	5 100	4 900	

3) Realización:

10 A 50 partes en volumen del componente P1, se añaden 50 partes en volumen del componente P2. La espumación y la reticulación son obtenidas después de la mezcla manual con la ayuda de una espátula, a 23°C, durante 30 segundos aproximadamente. Las espumas obtenidas son homogéneas.

4) Ensayos:

15 Como lo muestran los resultados de los ejemplos 9 a 11 consignados en la tabla 5 siguiente, es posible obtener unas espumas de bajas densidades (menores que $0,20 \text{ g/cm}^3$), que tienen buenas propiedades mecánicas y propiedades de resistencia al fuego excelentes:

ES 2 436 416 T3

Tabla 5:

Propiedades		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Densidad de la espuma reticulada (g/cm ³)		0,19	0,19	0,18
DS00 después de 1 día a 23°C		32+/-2	32 +/- 3	40 +/- 1
Propiedades mecánicas después de 1 día a 23°C	R/R	0,13	0,15	0,21
	A/R	69	65	65
	R/d	0,80	0,81	0,73
Resistencia a la llama según la prueba UL 94V		V-0	V-0	V-2

5 Las pruebas de resistencia a la llama de los elastómeros obtenidos son efectuadas según el protocolo definido por "The Underwriters Laboratories" (UL 94V), cuarta edición del 19 de junio de 1991, que consiste en exponer una probeta verticalmente (cuya longitud es de 127 mm, anchura de 12,7 mm y grosor de 2 mm) a una exposición de 10 segundos a una llama de 980°C, y se mide después de esta exposición la duración de extinción.

El resultado se codifica según los criterios a) a d) siguientes:

- a= V-0: El tiempo de combustión máximo es inferior a 10 segundos (auto-extinción), no hay caída de material incandescente (resistencia al fuego excelente),
- 10 b) V-1: El tiempo de combustión máximo es inferior a 30 segundos (auto-extinción), no hay caída de material incandescente (buena resistencia al fuego),
- c) V-2: El tiempo de combustión máximo es inferior a 30 segundos (auto-extinción), caída de material incandescente (resistencia al fuego), y
- d) N.C.: no clasificado (mala resistencia al fuego).

REIVINDICACIONES

1. Composición organopolisiloxano que, después de la reticulación, forma una espuma que presenta las propiedades siguientes:

- una densidad menor que 0,20 g/cm³,

5 - una resistencia a la ruptura mayor que 0,10 MPa según la norma AFNOR NF T46002;

- dicha composición está constituida de:

10 (A) al menos un poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos, de C₂-C₆ unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, medida a 25°C con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD según las indicaciones de la norma AFNOR NFT 76 106 de mayo de 1982, y que contiene unas unidades siloxi vinílicas terminales,

(B) al menos un poliorganosiloxano (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferentemente al menos tres unidades ≡SiH y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s,

15 (C) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador (C) compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,

(D) al menos un compuesto (D) seleccionado entre el grupo constituido por el n-propanol, el n-butanol, el n-hexanol y el n-octanol,

20 (E) eventualmente al menos un aceite (E) diorganopolisiloxánico bloqueado en cada extremo de su cadena por una unidad triorganosiloxi cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los grupos arilo tales como xililo, tolilo y fenilo,

(F) eventualmente al menos una carga mineral y/o metálica (F),

(G) eventualmente al menos un aditivo (G), y

25 (H) al menos una resina poliorganosiloxano (H) que responde a las condiciones (1) y (2) siguientes:

(1) dicha resina está presente a razón de al menos el 10% en peso con respecto al peso total del poliorganosiloxano (A) y de la resina poliorganosiloxano (H) (= relación en peso (H)/[(A)+(H)] x 100); y

(2) dicha resina comprende al menos dos unidades siloxilos diferentes seleccionadas entre las de fórmulas (I) y (II) siguientes:

30
$$W_a Z_b \text{SiO}_{(4(a+b))/2} \quad \text{(I)}$$

en la que:

- los símbolos W, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquénulo de C₂-C₆;

35 - los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente no hidrolizable, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, eventualmente halogenado y, preferentemente seleccionado entre los grupos alquilo así como entre los grupos arilo, y

- a es 1 ó 2, preferentemente 1, b es 0, 1 ó 2, y la suma de a + b es igual a 1, 2 ó 3, y

$$Z_c \text{SiO}_{(4-c)/2} \quad \text{(II)}$$

en la que Z tiene el mismo significado que anteriormente y c es igual a 0, 1, 2 ó 3, y una al menos de las unidades (I) o (II) es una unidad T o Q,

40 - con, como condición suplementaria, que la elección, la naturaleza y de la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición debe ser menor que 15.000 mPa.s.

2. Composición organopolisiloxánica según la reivindicación anterior, caracterizada por que contiene:

45 (A) 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulo de C₂-C₆ unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, y que contiene unas unidades siloxi vinílicas terminales,

(B) de 0,5 a 50 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferentemente al menos tres unidades $\equiv\text{SiH}$ y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s,

5 (C) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador (C) compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,

(D) de 0,05 a 50 partes en peso de al menos un compuesto (D) seleccionado entre el grupo constituido por el n-propanol, el n-butanol, el n-hexanol y el n-octanol,

10 (E) de 0 a 50 partes en peso de al menos un aceite (E) diorganopolisiloxánico bloqueado en cada extremo de su cadena por una unidad triorganosiloxi cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos, tales como los grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, los grupos cicloalquilo como los grupos ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los grupos arilo tales como xililo, toliilo y fenilo,

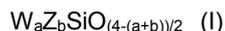
(F) de 0 a 150 partes de al menos una carga mineral y/o metálica (F),

(G) de 0 a 10 partes en peso de al menos un aditivo (G), y

15 (H) al menos una resina poliorganosiloxano (H) que responde a las condiciones (1) y (2) siguientes:

(1) dicha resina está presente a razón de al menos el 10% en peso con respecto al peso total del poliorganosiloxano (A) y de la resina poliorganosiloxano (H) (= relación en peso (H)/[(A)+(H)] x 100); y

(2) dicha resina comprende al menos dos unidades siloxilos diferentes seleccionados entre los de fórmulas:



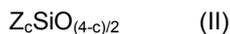
20 en la que:

- los símbolos W, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_6$;

- los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monoalente no hidrolizable, exento de acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, eventualmente halogenado y, preferentemente seleccionado entre los grupos alquilo, así como entre los grupos arilo, y

25 - a es 1 ó 2, preferentemente 1, b es 0, 1 ó 2 y la suma a + b es igual a 1, 2 ó 3,

con eventualmente al menos una parte de las otras unidades que son unas unidades de fórmula media (II) siguiente:



en la que Z tiene el mismo significado que anteriormente y c es igual a 0, 1, 2 ó 3, y una al menos de las unidades (I) o (II) es una unidad T o Q,

30 - con, como condición suplementaria, que la elección, la naturaleza y de la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición debe ser menor que 15.000 mPa.s.

35 3. Composición organopolisiloxánica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se presenta en dos partes (bi-componente), una parte A que comprende el catalizador (C) y el compuesto (D), y una parte B que comprende el poliorganosiloxano (B), y los otros constituyentes (A), (E), (F), (G) y (H) están presentes en la parte A, en la parte B o en las partes A y B.

4. Espuma de silicona que presenta las propiedades siguientes:

- una densidad menor que $0,20 \text{ g/cm}^3$, y

- una resistencia a la ruptura mayor que 0,10 MPa según la norma AFNOR NF T46002;

40 siendo dicha espuma silicona susceptible de ser obtenida por reticulación de una composición organopolisiloxánica tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Utilización de la composición organopolisiloxánica según una de las reivindicaciones 1 a 3 o de la espuma de silicona según la reivindicación 4, para la tampografía.

45 6. Utilización de la composición organopolisiloxánica según una de las reivindicaciones 1 a 3, o de la espuma de silicona según la reivindicación 4 para la preparación de espumas de relleno o de juntas de espumas en el campo de la construcción, del transporte, del aislamiento eléctrico o del electrodoméstico.