

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 593**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 83/04</b>	(2006.01)	<b>F16J 15/02</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/00</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/02</b>	(2006.01)		
<b>B41J 27/04</b>	(2006.01)		
<b>B41F 17/00</b>	(2006.01)		
<b>F16J 15/00</b>	(2006.01)		
<b>C08K 3/36</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/05</b>	(2006.01)		
<b>C08G 77/12</b>	(2006.01)		
<b>C08G 77/20</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11755377 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2614116**

54 Título: **Composición de silicona para espuma elastomérica**

30 Prioridad:

**06.09.2010 FR 1003553**

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

**13.04.2015**

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)  
21 Avenue Georges Pompidou  
69007 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**BLANC, DELPHINE y  
CANPONT, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 533 593 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

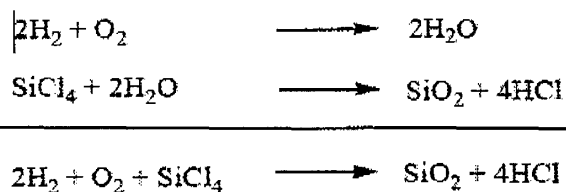
Composición de silicona para espuma elastomérica

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones organopolisiloxánicas de baja viscosidad, es decir inferior a 55,000 mPa.s y preferentemente inferior a 30.000 mPa.s, destinadas a generar una espuma de elastómero de silicona (denominada "espuma de silicona" o "espuma silicona") que presenta buenas propiedades físicas y mecánicas y de baja densidad, es decir inferior a 0,35 g/cm<sup>3</sup> y preferentemente inferior a 0,25 g/cm<sup>3</sup>.

10 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.

15 La expresión "sílice cristalina" designa una sílice en su forma natural, de la cual el cuarzo es una de las formas más conocidas y utilizadas, con contraste con la cristobalita y de la tridimita, que son unas formas mucho menos utilizadas.

20 La expresión "sílice de combustión" designa las sílices preparadas por hidrólisis a alta temperatura (pirohidrólisis), en una llama, del tetracloruro de silicio SiCl<sub>4</sub> según la reacción siguiente:



25 Esta reacción química libera una cantidad importante de calor, evacuada en una zona de enfriamiento. El único sub-producto es el ácido clorhídrico, que está separado a la salida del procedimiento y reciclado para formar, por reacción con silicio, un tetracloruro de silicio.

30 En cuanto a las espumas de siliconas, existen varias técnicas de obtención. Una primera técnica utiliza una reacción de condensación con liberación de sub-productos volátiles. Este es el caso, en particular, para los sistemas que utilizan la reacción de condensación de tipo SiH-SiOH, que permite liberar hidrógeno, que desempeña entonces el papel de agente porógeno. Por ejemplo, la patente francesa n° FR-A-2 589 872 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 del estaño, y una carga finamente dividida que comprende sílice que ha sido tratada para hacerla hidrófoba. Estas composiciones se endurecen por 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 al uso de un catalizador con estaño que puede ejercer algunos efectos tóxicos indeseables.

40 Una variante descrita en la patente americana n° US-B-3,923,705 consistió en proponer unas composiciones que comprenden unos polidiorganosiloxanos que llevan unos átomos de hidrógeno unidos al silicio disponible para una reacción de condensación con unos polidiorganosiloxanos que llevan unos grupos hidroxilos 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 proporcional a la velocidad de reticulación y por lo tanto la densidad de las espumas obtenidas es difícilmente controlable, lo que explica así las dificultades para obtener unas espumas de baja densidad por esta técnica. Estas composiciones pueden comprender además un polidiorganosiloxano que tiene unos grupos vinilados unidos al silicio que se reticulan simultáneamente mediante reacciones de poliadición con los poliorganosiloxanos que tienen unos átomos de hidrógeno unidos al silicio, participando así en la construcción de la red de la espuma de silicona.

55 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 y llevados por unas unidades en la cadena y no únicamente en el extremo de la cadena para poder desempeñar el papel de reticulante. El agua reacciona con el polisiloxano con función hidruros produciendo así hidrógeno gaseoso y 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 aportada por

esta técnica es que el hidrógeno gaseoso es producido sin adición de silanol y con la adición de una pequeña cantidad de agua.

5 En la patente US-4,590,222 se preparan unas espumas de silicona a partir de una composición que comprende un polidiorganosiloxo, una resina, un catalizador a base de platino, un organohidrogenosiloxano, un poliorganosiloxano portador de grupos hidroxilos sobre las unidades en el extremo de la cadena, una carga y un alcohol orgánico.

10 Sin embargo, las técnicas que usan el silanol como fuente de agente porógeno tienen tendencia a dar unas espumas que presentan unas densidades demasiado elevadas para numerosas aplicaciones, por ejemplo las destinadas para 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.).

15 Otra técnica consiste en utilizar unos agentes o unos aditivos porógenos, adicionados en la matriz de silicona que, bajo la acción del calor, expande el material:

20 - 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 porógeno, 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 los disolventes de bajo punto de ebullición.

25 Finalmente, una técnica alternativa consiste en introducir mecánicamente un gas (por ejemplo 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 pesado y costoso.

30 Así, a pesar de la existencia de numerosas técnicas citadas antes, la producción de espumas de siliconas de baja densidad (inferior a  $0,35 \text{ g/cm}^3$  o  $0,25 \text{ g/cm}^3$ ) a partir de composición poco viscosa o de baja viscosidad (viscosidad inferior a 55000 mPa.s o a 30.000 mPa.s) sigue siendo todavía un problema que suscita el interés de los fabricantes de silicona. Por ejemplo, la patente n° US-B-4,418,157 describe unas composiciones precursoras de espumas de silicona que presentan, antes de la reticulación, una viscosidad inferior a 100.000 mPa.s. Como se indica en esta patente, se conoce (véase la columna 2, líneas 13 y 24) que, cuanto más elevada sea la viscosidad de la composición, más baja es la densidad de la espuma resultante. Es por eso que en esta patente se describe un enfoque interesante, que consiste en preparar una composición que tiene una viscosidad inferior a 100.000 mPa.s y que comprende una base de silicona apta para reticular por poliadiación o policondensación, a la que se añade una resina de silicona de tipo "MQ" (nomenclatura de las siliconas tal como se describe, por ejemplo, en el documento de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 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 le génesis de hidrógeno gaseoso, como se ha descrito anteriormente. La adición de esta resina específica permite bajar la densidad de la espuma obtenida, y esta a pesar de que la composición precursora sea de baja viscosidad. Sin embargo, este tipo de resina es una materia prima costosa y cuya síntesis industrial necesita un equipo pesado y costoso.

45 Otro ejemplo de una composición precursora de espuma de silicona se describe en la referencia WO-A-00/46282. La composición descrita comprende una base silicona que reticula por reacción de poliadiación (aceite poliorganosiloxano con función  $\equiv\text{SiH}$ /aceites poliorganosiloxano con función  $\equiv\text{SiVi}$ / catalizador con 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). Cabe 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 (véase la patente US-B-4,418,157 en la columna 2, líneas 13 a 24) que cuando más elevada sea la viscosidad de la composición, más baja será la densidad de la espuma resultante. Se observará que de la composición más viscosa (referencia WO-A-00/46282, 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  $0,20 \text{ g/cm}^3$  a  $0,25 \text{ g/cm}^3$ ), confirmando así la enseñanza conocida en lo referente a la dificultad de obtener unas espumas de baja densidad a partir de una composición de baja viscosidad (viscosidad inferior a 55.000 mPa.s o a 30.000 mPa.s) antes de la reticulación. Ahora bien, por razones de optimización en cuanto a la realización de estas composiciones, bien por el usuario final o bien por las 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 en las herramientas apropiadas.

65 Otra problemática encontrada en las espumas de la técnica anterior se refiere a los tamaños y a la distribución de los tamaños de las burbujas del material de espuma de silicona. En efecto, cuando estas son demasiado importantes, conllevan una anisotropía de las propiedades físicas según los puntos de medición. Por "anisotropía de las propiedades físicas" se entiende una variación de los valores medidos según el punto de medición de la espuma

de silicona.

5 Por "burbujas de pequeño tamaño" para una espuma silicona, se entienden unas burbujas cuya anchura (o diámetro) es inferior o igual a aproximadamente 1 mm, por "burbujas de tamaño medio", la anchura (o diámetro) está comprendida entre 1 y 1,5 mm, mientras que para unas "burbujas de gran tamaño" la anchura (o diámetro) es superior a 1,5 mm.

10 Por ejemplo, el documento WO 2007/141250 describe una composición de organopolisiloxano precursora de una espuma de silicona que comprende:

10 - al menos un poliorganosiloxano (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos, de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s,

15 - 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,

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

20 - al menos un agente porógeno (D) seleccionado entre el grupo constituido por los alcoholes que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,

25 - eventualmente al menos una carga mineral y/o metálica (F) que puede ser una sílice de combustión que se describe como estando generalmente caracterizada por una superficie específica comprendida entre 20 y 300 m<sup>2</sup>/g,

- eventualmente al menos un aditivo (G), y

30 - con, como condición suplementaria, que la selección, la naturaleza y la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición deba ser inferior a 50.000 mPa.s, preferentemente inferior a 35.000 mPa.s y aún más preferiblemente inferior a 15.000 mPa.s.

35 Sin embargo, las composiciones ejemplificadas contienen todas unas tierras de diatomeas que no permiten obtener simultáneamente una buena estabilidad al almacenamiento y una espuma homogénea (problema de anisotropía de las propiedades físicas según los puntos de medición).

40 Para algunas aplicaciones, tal como la tampografía (o la impresión sobre rodillo), se buscan unas propiedades específicas de las espumas de silicona. En efecto, la tampografía es un procedimiento de impresión indirecta. La unidad a imprimir está previamente grabada sobre un soporte, se fija después el cliché sobre una máquina a tampografiar; después se deposita la tinta en las partes grabadas a fin de transferir el motivo sobre el objeto a imprimir mediante un tampón o un rodillo de espuma de silicona. Para obtener un grabado y una impresión de calidad, es primordial que el tapón o el rodillo de espuma de silicona esté constituido de burbujas de pequeños tamaños (la anchura o diámetro es inferior o igual a aproximadamente 1 mm) y que la distribución de los tamaños de las burbujas dentro del material sea homogénea, de manera que la tinta pueda ser depositada y transferida de manera uniforme sobre la capa receptora soportada por la capa de espuma de silicona, permitiendo al mismo tiempo una reproducción precisa del grabado. Así, se busca particularmente para esta aplicación la necesidad de obtener unas espumas que tienen unas burbujas de pequeño tamaño y una distribución homogénea de los tamaños de las burbujas.

50 Además, la industria de las espumas de silicona está siempre a la búsqueda de nuevas composiciones precursoras de espuma de silicona, que tengan una baja viscosidad, es decir inferior a 55.000 mPa.s o a 30.000 mPa.s a 25°C, y susceptible de presentar buenas propiedades físicas después de la reticulación.

55 Todas las viscosidades en cuestión en el presente documento 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 76-102. 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.

60 Sin embargo, cuando se intenta formular unas composiciones de baja viscosidad que tienen unas cargas reforzantes siliciadas para mejorar las propiedades mecánicas, uno de los principales problemas encontrados es la aparición de una decantación, que se observa sobretodo después de un almacenamiento de algunos meses. En efecto, este fenómeno se observa cuando estas composiciones son almacenadas, por ejemplo en forma de un sistema bicomponente (o denominado más frecuentemente "RTV-2") para unas composiciones que pueden espumar a temperatura ambiente. En efecto, por razones de reactividad (reticulación y espumado) y de seguridad, los componentes son colocados en dos partes distintas para separar el catalizador y el agente porógeno con función

hidroxilo del aceite silicona del grupo SiH. Estos fenómenos de decantación hacen la composición inutilizable para algunas aplicaciones.

La problemática considerada aquí puede por lo tanto resumirse como la búsqueda de un compromiso técnico entre unas especificaciones, a priori antinómicas, para la preparación de una composición que tiene una baja viscosidad, es decir inferior a 55.000 mPa.s o a 30.000 mPa.s, que ya no presenta el problema de decantación cuando se utiliza una carga reforzadora siliciada y precursora de una espuma de silicona que tiene una baja densidad, es decir inferior a 0,35 g/cm<sup>3</sup> y preferentemente inferior a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, buenas propiedades mecánicas, tamaños de burbujas del orden inferior o igual a 1 mm y una distribución homogénea de los tamaños de las burbujas dentro del material espumado.

La presente invención tiene por lo tanto por objetivo proporcionar una nueva composición organopolisiloxánica de baja viscosidad, es decir inferior a 55.000 mPa.s o a 30.000 mPa.s, destinada a generar, después de la reticulación y/o del endurecimiento, una espuma de silicona de baja densidad, es decir inferior a 0,35 g/cm<sup>3</sup> y preferentemente inferior a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, obteniendo al mismo tiempo unas espumas de silicona que presentan buenas propiedades mecánicas, tamaños de burbujas cuya anchura o diámetro es inferior o igual a aproximadamente 1 mm y una distribución homogénea de los tamaños de las burbujas dentro del material.

La solicitante ha encontrado ahora de manera muy sorprendente, que es posible obtener una espuma de silicona de baja densidad que presenta una densidad inferior a 0,35 g/cm<sup>3</sup> y en algunos casos inferior a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, unos tamaños de burbuja cuya anchura o diámetro es inferior o igual a aproximadamente 1 mm y una distribución homogénea de los tamaños de las burbujas, y preparada a partir de una composición específica cuya viscosidad antes de la reticulación es inferior a 55.000 mPa.s o inferior a 30.000 mPa.s y que no presenta ya el problema de decantación cuando se utilizan unas cargas reforzadoras siliciadas.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición de organopolisiloxano X precursora de una espuma de silicona que comprende:

- al menos un poliorganosiloxano A que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s y que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquéniles de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> unidos al silicio,

- al menos un poliorganosiloxano B que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s y que presenta, por molécula, al menos dos unidades ≡SiH y preferentemente al menos tres unidades ≡SiH,

- una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador C que es un compuesto derivado de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,

- al menos un agente porógeno D,

- 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, toliilo y fenilo,

- al menos una carga mineral F que es una sílice de combustión cuya superficie específica S es estrictamente inferior a 65 m<sup>2</sup>/g, de preferencia estrictamente inferior a 50 m<sup>2</sup>/g y aún más preferiblemente inferior o igual a 45 m<sup>2</sup>/g,

- eventualmente al menos un aditivo G, y

- eventualmente al menos una resina de poliorganosiloxano H,

- con, como condición suplementaria, que la selección, la naturaleza y la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición organopolisiloxánica X sea inferior a 55.000 mPa.s, preferentemente inferior a 30.000 mPa.s y aún más preferiblemente inferior a 25.000 mPa.s, y dichas viscosidades sean unas viscosidades dinámicas medidas a 25°C con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD según las indicaciones de la norma AFNOR NFT 76-102.

La solicitante ha descubierto, de manera fortuita e inesperada, que la utilización de una sílice de combustión cuya superficie específica S es estrictamente inferior a 65 m<sup>2</sup>/g, y de preferencia estrictamente inferior a 50 m<sup>2</sup>/g, en una composición precursora de una espuma de silicona que permite alcanzar los objetivos antes citados.

Es particularmente ventajoso utilizar unas sílices de combustión cuya superficie específica S esté comprendida en el intervalo siguiente 25 m<sup>2</sup>/g ≤ S ≤ 45 m<sup>2</sup>/g, a fin de poder encontrar un compromiso entre las propiedades buscadas.

Según un modo de realización ventajoso, la carga mineral F es una sílice de combustión cuya superficie se trató previamente por ejemplo mediante un tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos, unos diorganopolisiloxanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesa FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente inglesa GB-A-1 024 234).

Según un modo de realización preferido, la cantidad de la carga mineral F está comprendida entre 0,1 y 20 partes en peso para 100 partes en peso de la composición de organopolisiloxano X.

La composición según la invención puede contener eventualmente al menos una carga reforzadora F' que tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que resultan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención. Se pueden utilizar, por ejemplo, unas cargas minerales muy finamente divididas, cuyo diámetro particular medio es inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Entre estas cargas aparecen las sílices de combustión y las sílices de precipitación. Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos más bastamente divididos, de diámetro particular medio superior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Como ejemplos de tales cargas, se puede citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, el carbonato de calcio eventualmente tratado en superficie por un ácido orgánico o por un éster de un ácido orgánico, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de 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, el sulfato de bario, las microperlas de vidrio. Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie mediante un tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para ese uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos, o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesa 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. La cantidad utilizada depende de las propiedades mecánicas buscadas y en general está comprendida entre 0,1 y 20 partes en peso por 100 partes en peso de la composición organopolisiloxánica X.

Según un modo de realización, el agente porógeno D es un compuesto que comprende una función hidroxilo y que no es un retardador o inhibidor de la reacción de hidrosililación, tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico.

Preferentemente, el agente porógeno D es un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por un poliol, un alcohol que no es un retardador o un inhibidor de la reacción de hidrosililación, tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico, un organosilano o un poliorganosilano que contiene al menos una función silanol y agua.

Preferentemente, el agente porógeno D es un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por un diol que no es un retardador o un inhibidor de la reacción de hidrosililación, tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico, un alcohol orgánico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y que tiene una función hidroxilo por molécula, un organosilano o un poliorganosilano que contiene al menos una función silanol y agua.

Cuando el agente porógeno es agua, este se puede introducir en forma de una emulsión acuosa, por ejemplo una emulsión de silicona directa aceite en agua o una emulsión de silicona inversa agua en aceite que comprende una fase continua oleosa de silicona, una fase acuosa y un estabilizante.

Las emulsiones directas se pueden obtener mediante unos procedimientos de emulsificación bien conocidos por el experto en la técnica, el procedimiento consiste en poner en emulsión en una fase acuosa que contiene un estabilizante, por ejemplo un tensioactivo, una mezcla de los constituyentes. Se obtiene entonces una emulsión aceite en agua. Después, los constituyentes que faltan pueden ser añadidos, bien directamente a la emulsión (caso de los constituyentes hidrosolubles), o bien ulteriormente en forma de emulsión (caso de los constituyentes solubles en la fase de silicona). La granulometría de la emulsión obtenida se puede ajustar mediante los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia, en particular prosiguiendo la agitación en el reactor durante un tiempo adecuado.

Las emulsiones de silicona inversas están constituidas de gotitas de agua en una fase continua de aceite de silicona. Se pueden obtener mediante procedimientos de emulsificación bien conocidos por el experto en la técnica y que implican la mezcla de una fase acuosa y de una fase oleosa sin o con trituración, es decir bajo fuerte cizallamiento. El estabilizante se selecciona preferentemente del grupo que comprende:

- los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, o incluso zwitteriónicos;

- las siliconas poliéteres;

- las partículas sólidas, preferentemente unas partículas de sílice eventualmente en combinación con al menos un coestabilizante, seleccionado preferiblemente entre los tensioactivos no iónicos aniónicos, catiónicos, o incluso zwitteriónicos;

- y sus mezclas.

5 Los tensioactivos se seleccionan más generalmente en función de HLB. El término HLB (hydrophilic lipophilic balance) designa la relación de la hidrofilia de los grupos polares de las moléculas de tensioactivos con la hidrofobia de su parte lipófila. Los valores de HLB son detallados en particular en diferentes manuales de base, tales como el "Handbook des excipients pharmaceutiques, The Pharmaceutical Press, London, 1994)".

10 Las emulsiones agua/silicona pueden ser estabilizadas también por medio unas siliconas poliéteres (Silicona surfactantes - Surfactant Science series V86 Ed Randal M. Hill (1999).

Unos ejemplos de agentes porógenos D son, por ejemplo:

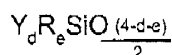
15 - el agua,

- unos alcoholes de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y que tienen un grupo hidroxilo, por ejemplo el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, un butanol tal como el n-butanol, el 2-butanol y el terc-butano, un pentanol, un hexanol, el n-octanol y el alcohol bencílico, o

20 - unos polioles tales como los dioles de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> que tienen dos grupos hidroxilos, lineales o ramificados y que comprenden eventualmente un núcleo aromático no funcionalizado por un grupo hidroxilo. Unos ejemplos de dioles son, por ejemplo, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol y el 1,7-heptanodiol.

25 El poliorganosiloxano A que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos, de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> unidos al silicio, y que tienen una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, puede estar formado en particular:

- de al menos dos unidades siloxilo de fórmula:



(I)

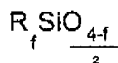
30 en la que:

- Y es un alquénulo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente vinilo,

35 - R es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y se selecciona generalmente 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,

40 - d = 1 ó 2, e = 0, 1 ó 2, y la suma de d+e = 1, 2 ó 3, y

- eventualmente de unidades siloxilo de fórmula media siguiente:



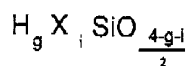
(II)

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

50 Unos ejemplos de poliorganosiloxano A son los compuestos siguientes: los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililos, los copolímeros (metilvinil) (dimetil) polisiloxanos con extremos trimetilsililos, los copolímeros (metilvinil) (dimetil) polisiloxanos con extremos dimetilvinilsililos. En la forma más recomendada, el poliorganosiloxano A contiene unas unidades siloxi vinílicas terminales.

55 Como ejemplo de poliorganosiloxano B que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio y preferiblemente al menos tres unidades ≡SiH y que tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s son los que comprenden:

- unas unidades siloxilos de fórmula:



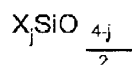
(III)

en la que:

5 - X es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y se selecciona generalmente 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,

10 - g = 1 ó 2, preferentemente igual a 1, i = 0, 1 o 2, y g+i = 1, 2 o 3, y

- eventualmente unas unidades siloxilos de fórmula media:



(IV)

15

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

Unos poliorganosiloxano B apropiados son los polimetilhidrógenosiloxanos.

20 También es conocido el catalizador C compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino. Los materiales 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, preferentemente, 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. La preferencia va a la solución o complejo de Karstedt, tal como se describe en la patente US-A-3 775 452.

25 El constituyente E es, por ejemplo, un polidimetilsiloxano lineal, no funcionalizado, es decir con unidades recurrentes de fórmula  $(CH_3)_2SiO_{2/2}$  y que presenta en sus dos extremos unas unidades  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ .

30 Como aditivo G, se puede incorporar en particular un inhibidor del catalizador a fin de retrasar la reticulación. Se pueden utilizar en particular las aminas orgánicas, los silazanos, las oximas orgánicas, los diésteres de diácidos carboxílicos, las cetonas acetilénicas y los alcoholes acetilénicos (véanse 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 poliorganosiloxano A. Las fosfinas, fosfitas y fosfonitas también forman parte de 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. Todos estos compuestos son conocidos por el experto en la técnica y están disponibles comercialmente. Se pueden citar por ejemplo los compuestos siguientes:

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

40 - la piridina,

45 - las fosfinas y los fosfitos orgánicos,

- las amidas insaturadas,

50 - los maleatos alquilados, y

- los alcoholes acetilénicos que tienen por fórmula:



55

fórmula en la que,

- R' es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;



- R" es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo; pudiendo los radicales R', R" y el átomo de carbono situado en  $\alpha$  del triple enlace formar eventualmente un anillo; y

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

5

Para dichos alcoholes acetilénicos, se pueden citar a título de ejemplos:

- el etinil-1-ciclohexanol-1;

- el metil-3 dodecin-1 ol-3;

10 - el trimetil-3,7,11 dodecin-1 ol-3;

- el difenil-1,1 propin-2 ol-1;

- el etil-3 etil-6 nonin-1 ol-3;

- el metil-2 butin-3 ol-2;

- el metil-3 pentadecin-1 ol-3, y

15 - el dialilmaleato o derivados del dialilmaleato.

Estos inhibidores se añaden en una 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.

20 Como otro aditivo G, se pueden citar unos aditivos tixotropantes para permitir espesar, en una justa medida, las composiciones precursoras de espumas elastómeras de siliconas sin afectar por tanto a su fluidez necesaria para su manipulación y de manera que la composición, antes de la reticulación, no fluya espontáneamente si no se requiere. En las aplicaciones pretendidas por la invención, conviene disponer de una composición reticulable, dotada de propiedades reológicas, tales que puedan ser fácilmente utilizables (buena fluidez), por un lado, y tal que sea apta para conservar la forma que se les ha dado al menos durante el tiempo necesario para que la reticulación permita fijar definitivamente la memoria de la forma considerada. Se pueden calificar las composiciones de siliconas reticulables en este estado reológico, como no fluidas. Es importante, en efecto, en estas últimas que la composición no fluya en los intersticios del molde. El aditivo tixotropante G modifica así las propiedades reológicas de la composición confiriéndole un umbral de fluidez elevado.

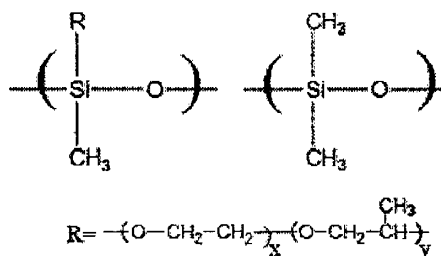
25

Como agente tixotropante, se pueden citar:

- las sílices ultrafinas en proporción apropiada;

35 - las siliconas poliéteres funcionalizadas por unas funciones polióxido de etileno (POE) y/o polióxido de propileno (POP) tales como los productos comerciales siguientes: DBP-534, DBP-732, DBE-224, DBE-821, DBE-621, DBE-814 o DBE-712 comercializados por la compañía Gelest Inc., DC-193 comercializado por la compañía Dow Corning, o los productos TEGOPREN<sup>®</sup>-5878, TEGOPREN<sup>®</sup>-3022, TEGOPREN<sup>®</sup>-5863, TEGOPREN<sup>®</sup>-3070, TEGOPREN<sup>®</sup>-5851, TEGOPREN<sup>®</sup>-5847, TEGOPREN<sup>®</sup>-5840 comercializados por la compañía Evonik Industries, así como las siliconas poliéteres que comprenden unas unidades siloxilos siguientes:

40



(siendo x e y unos números enteros  $\geq 0$  con  $x+y \geq 1$ )

45

- las resinas fluoradas que son unos polímeros fluorados que contienen unos enlaces C-F como, por ejemplo, el polifluoruro de vinilo, el polifluoruro de vinilideno, el politetrafluoroetileno (PTFE), el polimonoclorotrifluoroetileno, los polifluoropoliéteres, los copolímeros de etileno y de tetrafluoroetileno, los copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoroviniléter, los copolímeros de etilenoperfluoro y de propilenoperfluoro. Unos ejemplos son descritos en la solicitud de patente internacional WO2000060011-A1; y

50

- los compuestos a base de amina (cadena de polímero preferentemente de silicona injertada por unas funciones aminas primarias o aminas secundarias) o de poliglicoles, y

5 - los poliorganosiloxanos funcionalizados por unas funciones aminas cíclicas y en particular por unas funciones piperidinilos que pueden ser utilizados solos o en asociación con unas sílices que han sufrido un tratamiento de superficie. Unos ejemplos son descritos en la solicitud de patente internacional WO2003037987-A1.

10 Las resinas poliorganosiloxanos H son unos oligómeros o polímeros organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el comercio. Se presentan en forma de soluciones, preferentemente 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", pudiendo las funciones alquénilas ser llevadas por las unidades siloxilos M, D y/o T. El experto en la materia del campo de las siliconas utiliza habitualmente esta nomenclatura, que representa las unidades siloxilos siguientes:

15  $R_3SiO_{1/2}$  (unidad M),  $RSiO_{3/2}$  (unidad T),  $R_2SiO_{2/2}$  (unidad D) y  $SiO_{4/2}$  (unidad Q).

20 Con R siendo un grupo alquénilo de  $C_2$  a  $C_6$ , tal como un grupo vinilo, alilo o hexenilo, un grupo hidrocarbonado monovalente 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.

25 Las resinas poliorganosiloxanos H particularmente útiles según la invención son unas resinas de siliconas con funciones "Si-alquénilo", es decir unas resinas con funciones vinilo, alilo y/o hexenilo. Según un modo preferido de la invención, las resinas de poliorganosiloxano H son unas resinas de siliconas viniladas. Ventajosamente, comprenden en su estructura del 0,1 al 20% en peso de grupo(s) alquénilo(s). En estas resinas, los grupos alquénilos pueden estar situados en unas unidades siloxilo (M), (D) o (T). Estas resinas pueden estar preparadas por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente US -A- 2 676 182. Un cierto número de estas resinas están disponibles en el comercio, generalmente en estado de soluciones, por ejemplo xileno.

30 Por ejemplo, la resina de poliorganosiloxano H comprende:

- al menos dos unidades siloxilo diferentes seleccionadas entre aquellas de fórmulas:



en la que:

40 - los símbolos W, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquénilo de  $C_2$ - $C_6$ ;

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

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

- y eventualmente unas unidades de fórmula siguiente:



en la que Z tiene el mismo significado que antes y c es igual a 0, 1, 2 o 3,

con la condición de que al menos una de las unidades (V) o (VI) es una unidad T o Q.

55 En un modo preferido de realización de la invención, la resina de poliorganosiloxano H es una resina que comprende unas unidades Si-Vi (con "Vi" significando un grupo vinilo) y se selecciona entre el grupo constituido por las resinas de siliconas siguientes:

60 -  $MD^{Vi}Q$  en la que los grupos vinilos están incluidos en las unidades D,

-  $MD^{Vi}TQ$  en la que los grupos vinilos están incluidos en las unidades D,

-  $MM^{Vi}Q$  en la que los grupos vinilos están incluidos en una parte de las unidades M,

65 -  $MM^{Vi}TQ$  en la que los grupos vinilos están incluidos en una parte de las unidades M,

-  $MM^{Vi}DD^{Vi}Q$  en la que los grupos vinilos están incluidos en las unidades M y D,

- y sus mezclas,

5

con:

M = unidad siloxilo de fórmula  $R_3SiO_{1/2}$

$M^{Vi}$  = unidad siloxilo de fórmula  $(R_2)(\text{vinilo})SiO_{1/2}$

D = unidad siloxilo de fórmula  $R_2SiO_{2/2}$

10  $D^{Vi}$  = unidad siloxilo de fórmula  $(R)(\text{vinilo})SiO_{2/2}$

Q = unidad siloxilo de fórmula  $SiO_{4/2}$ ;

T = unidad siloxilo de fórmula  $RSiO_{3/2}$ , y

15 los grupos R, idénticos o diferentes, son unos grupos hidrocarbonados monovalentes seleccionados 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 y los grupos arilo, tales como xililo, tolilo y fenilo.

Según otro modo particular de la invención, la resina de poliorganosiloxano H está adicionada con la composición según la invención en forma de una mezcla de al menos un aceite poliorganosiloxano.

20 Según otro modo de realización de la invención, la resina de poliorganosiloxano vinilada H está presente en la composición de elastómero de silicona antes de la reticulación hasta el 25%, preferentemente hasta el 20% y aún más preferiblemente entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición según la invención.

25 Los poliorganosiloxanos vinilados A, las resinas de poliorganosiloxanos H y los poliorganosiloxanos con función hidruro B están en cantidades tales que se asegura una relación molar entre las funciones  $\equiv SiH$  y las funciones  $\equiv SiVi$  comprendidas entre 0,5 y 10, y preferentemente comprendidas entre 1 y 6.

Según un modo de realización particular de la invención, la composición de organopolisiloxano comprende:

30 (A) 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano A que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénilos, de  $C_2-C_6$  unidos al silicio, y que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s,

35 (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  $\equiv SiH$  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,

40 (D) de 0,05 a 50 partes en peso de al menos un agente porógeno D según la invención y tal como se ha descrito anteriormente,

45 (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, son seleccionados 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,

50 (F) de 0,5 a 50 partes de al menos una carga mineral F,

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

(H) de 0 a 70 partes en peso de la resina de poliorganosiloxano H.

55 - con, como condición suplementaria, que la selección, la naturaleza y la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición sea inferior a 55.000 mPa.s y preferentemente inferior a 30.000 mPa.s.

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un sistema bicomponente P precursor de la

composición organopolisiloxánica X según la invención y tal como se ha definido anteriormente y que comprende los constituyentes A, B, C, D, E, F, G y H, tales como se han definido anteriormente, estando dicho sistema bicomponente S caracterizado:

- 5 - por que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición organopolisiloxánica X y que comprende dichos constituyentes, y
- por que una de las partes P1 o P2 comprende el catalizador C y el agente porógeno D y no comprende el poliorganosiloxano B.

10 La presente invención tiene asimismo por objeto una espuma de silicona susceptible de ser obtenida por reticulación y/o endurecimiento de la composición organopolisiloxánica X tal como se ha definido anteriormente, o por mezcla de las partes P1 y P2 del sistema bicomponente S tal como se ha definido anteriormente, y seguido de una reticulación y/o endurecimiento de la composición resultante.

15 Otro objeto de la invención se refiere a la utilización de la composición organopolisiloxánica X, del sistema bicomponente P o de la espuma de silicona según la invención, y tales como se han definido anteriormente, para la tampografía, 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.

20 La presente invención se va a describir ahora más en detalle con la ayuda de modos de realización tomados a título de ejemplos no limitativos.

#### EJEMPLOS

25 Ejemplos 1 a 10:

Preparación de espumas de silicona que reticulan a temperatura ambiente

30 Se prepara una composición bi-componente que comprende las partes P1 y P2 a partir de los constituyentes listados a continuación (las composiciones exactas son descritas en las tablas 1 y 2:)

##### 1) Parte P1:

35 a: una resina de poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M, D<sup>Vi</sup> y Q (o "MD<sup>Vi</sup>Q") con Vi= grupo vinilo, M: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, Q: SiO<sub>4/2</sub>, D<sup>Vi</sup>: (CH<sub>3</sub>)(Vi)SiO<sub>2/2</sub>

b1: polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>1/2</sub> y cuya viscosidad es de 3500 mPa.s a 25°C.

40 b2: polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>1/2</sub> y cuya viscosidad es de 10 000 mPa.s a 25°C.

b3: polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>1/2</sub> y cuya viscosidad es de 60 000 mPa.s a 25°C.

45 b4: aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de los extremos de cadena por una unidad Vi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub> que tiene una viscosidad de 100 000 mPa.s a 25°C.

c1: Sílice de combustión tratada con un aceite silicona, que tiene una superficie específica igual a 30m<sup>2</sup>/g (BET), comercializada bajo la denominación comercial de AEROSIL<sup>®</sup> RY50.

50 c3: Tierra de diatomeas comercializada bajo la denominación comercial de CELITE-SF.

c4: Sílice cristalina triturada que tiene una superficie específica igual a 3,3 m<sup>2</sup>/g, comercializada bajo la denominación comercial de Sikron B4000.

55 c5: Sílice cristalina triturada tratada en la superficie por un vinilsilano y que tiene una superficie específica igual a 6,5 m<sup>2</sup>/g, comercializada bajo la denominación comercial de Silbond 8000TST.

60 c6: Sílice de combustión tratada con HMDZ (hexametildisilazano), que tiene una superficie específica igual a 200 m<sup>2</sup>/g (BET) y dispersa al 30% en polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>1/2</sub> y cuya viscosidad es de 1500 mPa.s a 25°C.

d1: Butanol o d2: Emulsión de silicona que contiene el 58,45% en peso de agua.

65 e: Catalizador con platino de Karstedt.

f: Aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadena por una unidad  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  y que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C.

5 g: Aceite poli(vinilmetil)(dimetil)siloxano y que tiene un contenido en unidad  $D^{Vi}$  del 2% en peso y en unidad  $M^{Vi}$  del 0,4% en peso (aceite con grupos vinilados colgantes).

2) Parte P2:

10 a: Resina de poliorganosiloxano vinilada que comprende unas unidades siloxilos M,  $D^{Vi}$  y Q (o " $MD^{Vi}Q$ ")

b1: polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades  $(CH_3)_2(Vi)SiO_{1/2}$  y cuya viscosidad es de de 3500 mPa.s.

b3: polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades  $(CH_3)_2(Vi)SiO_{1/2}$  y cuya viscosidad es de 60 000 mPa.s a 25°C.

15 b4: aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadena por una unidad  $Vi(CH_3)_2SiO_{1/2}$  que tiene una viscosidad de 100 000 mPa.s a 25°C

20 f: aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadena por una unidad  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s a 25°C

i: aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadena por una unidad  $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ .

25 h: aceite polimetilhidrogenosiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadena por una unidad  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ .

i: solución que contiene el 1% de etinilciclohexanol en un aceite polidimetilsiloxano bloqueado por unas unidades  $(CH_3)_2(Vi)SiO_{1/2}$ , que tiene una viscosidad de 600 mPa.s a 25°C

Las tablas 1 y 2 siguientes describen las composiciones testadas.

30

Tabla 1: Composiciones – Partes en peso

Constituyentes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Contra-ejemplo 4	Contra-ejemplo 5	Contra-ejemplo 6	Contra-ejemplo 7	Contra-ejemplo 8	
Parte P1	a	18,75	18,75	18,75	18,75	1875	18,75	16,75
	b1	56,25	56,25	56,25	56,25	56,25	56,25	50,25
	b4	6	6	6	6	6	6	0
	c1	10	4,8	0	0	0	0	0
	c2	0	0	0	0	0	0	0
	c3	0	0	0	10	0	0	0
	c4	0	0	0	0	10	0	0
	c5	0	0	0	0	0	10	0
	c6	0	0	0	0	0	0	30
	d1	3	3	3	3	3	3	3
	e	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
f	6	6	6	6	6	6	0	
Parte P2	a	10	10	10	10	10	10	12
	b1	30	30	30	30	30	30	36
	b4	30	30	30	30	30	30	22
	h	18	18	18	18	18	18	18
	i	7	7	7	7	7	7	7
	j	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	f	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9

Tabla 2:

COMPOSICIONES: PARTES EN PESO			
Constituyentes	Ejemplo 9	Ejemplo 10	
Parte P1	a	18,75	21,24
	b1	56,25	33,31
	b2	0	8
	b3	0	6,86
	b4	14,69	0
	c1	1,5	1,5
	d2	3,82	2
	e	0,09	0,09
	f	4,90	0
	g	0	2
Parte P2	a	10	19,07
	b1	30	0
	b3	0	28,60
	b4	30	26,03
	h	18	18,93
	i	7	7,36
	j	0	0
	f	4,9	0

3) Realización:

5 A 50 partes en volumen de la parte P1, se añaden 50 partes en volumen del componente P2. El espumado y la reticulación se obtienen después de la mezcla manual con la ayuda de una espátula, a 23°C durante 30 segundos aproximadamente.

10 4) Ensayos

En el presente documento:

- 15 - la abreviatura "R/R" significa la resistencia a la ruptura, en MPa según la norma AFNOR NFT 46002,
- la abreviatura dureza DS00 significa la dureza Shore 00,
- la abreviatura "A/R significa el alargamiento a la ruptura en % según la norma anterior, y
- 20 - la abreviatura "R/d" significa la resistencia al desgarro en N/mm.
- por "burbujas de pequeño tamaño", se entiende unos tamaños de burbujas cuya anchura o diámetro es inferior o igual a aproximadamente 1 mm, mientras que para unas "burbujas de gran tamaño" la anchura o el diámetro es superior a 1,5 mm.

25

Tabla 3

Propiedades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Viscosidad de P1	11000	5120	9440	15800
Decantación de P1	No	No	No	No

Propiedades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Densidad de la espuma reticulada (g/cm <sup>3</sup> )	0,19	0,19	0,21	0,21
DS00 después de 7 días a 23°C	38	37	25	35
Propiedades mecánicas después de 7 días a 23°C	R/R	0,21	0,19	0,10
	A/R	63	63	72
	R/d	0,86	0,84	0,80
Tamaño de las burbujas	Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas

Tabla 4

Propiedades	Contra-ejemplo 4	Contra-ejemplo 5	Contra-ejemplo 6	Contra-ejemplo 7	Contra-ejemplo 8
Viscosidad de P1	3840	5680	4520	4640	4720
Decantación de P1	No	Sí (<1 semana)	Sí (<1 semana)	Sí (<1 semana)	No
Densidad de la espuma reticulada (g/cm <sup>3</sup> )	0,23	0,18	0,18	0,18	0,24
DSOO después de 7 días a 23°C	26	40	41	40	46
Propiedades mecánicas después de 7 días a 23°C	R/R	0,18	0,17	0,15	0,15
	A/R	73	64	53	54
	R/d	1,27	0,95	0,87	0,76
Tamaño de las burbujas	Grandes heterogéneas	Pequeñas	Pequeñas	Pequeñas	Grandes heterogéneas
Dispersión del tamaño de las burbujas					

- 5 Como lo muestran los ejemplos 1, 2, 9 y 10, y los contra-ejemplos 4 a 8, la presencia de sílice de combustión de baja superficie específica según la invención permite obtener unos componentes (o partes) P1 que no presentan el problema de decantación de la carga incluso después de varios meses de almacenamiento, y después de la mezcla con las parte P2, y la reticulación permite obtener unas espumas de bajas densidades (inferiores a 0,25 g/cm<sup>3</sup>) y con buenas propiedades mecánicas.
- 10 Además, todas las composiciones según la invención, después de la mezcla de las partes P1 y P2, permiten obtener unas composiciones cuyas viscosidades son inferiores a 15.000 mPa.s.
- 15 - el contra-ejemplo 4 pone en evidencia la presencia indispensable de cargas según la invención para obtener unas espumas de bajas densidades y con unas células cuyos tamaños son homogéneos y pequeños.
- los contra-ejemplos 5, 6 y 7 ponen en evidencia que, incluso la presencia de sílice cristalina de baja superficie específica o de una carga de naturaleza diferente de la sílice no permite obtener simultáneamente el conjunto de las propiedades requeridas, en particular la no decantación del componente P1.
- 20 - el contra-ejemplo 8 pone en evidencia que la presencia de sílice de combustión de alta/mediana superficie específica (superficie específica BET de 200 m<sup>2</sup>/g, es decir muy claramente superior a 65 m<sup>2</sup>/g) no permite obtener simultáneamente el conjunto de las propiedades requeridas, en particular la homogeneidad y el tamaño de las burbujas.
- 25 Las espumas obtenidas según la invención son homogéneas con unos tamaños de poros inferior o igual a 1 mm o ("pequeñas burbujas") al contrario de las espumas obtenidas (contra-ejemplos 4 a 8) que presentan bien problemas de decantación al almacenamiento, o bien unos tamaños de burbujas y/o una dispersión de los tamaños de burbujas demasiado elevados. Las mejores espumas según la invención se obtienen cuando la superficie específica de la sílice de combustión está comprendida entre 25 y 45 g/m.
- 30

## REIVINDICACIONES

1. Composición organopolisiloxánica X precursora de una espuma de silicona que comprende:

- 5 - al menos un poliorganosiloxano A que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 300.000 mPa.s, y que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénulos de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> unidos al silicio,
- al menos un poliorganosiloxano B que presenta una viscosidad comprendida entre 1 y 5000 mPa.s, y que presenta, por molécula, al menos dos unidades ≡SiH y preferentemente al menos tres unidades ≡SiH,
- 10 - una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador C que es un compuesto derivado de al menos un metal que pertenece al grupo del platino,
- al menos un agente porógeno D,
- 15 - 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,
- 20 - al menos una carga mineral F que es una sílice de combustión cuya superficie específica S es estrictamente inferior a 65 m<sup>2</sup>/g, de preferencia estrictamente inferior a 50 m<sup>2</sup>/g y aún más preferiblemente inferior o igual a 45 m<sup>2</sup>/g,
- 25 - eventualmente al menos un aditivo G, y
- eventualmente al menos una resina de poliorganosiloxano H,
- 30 - con, como condición suplementaria, que la selección, la naturaleza y la cantidad de los constituyentes estén determinados de manera que la viscosidad de dicha composición organopolisiloxánica X sea inferior a 55.000 mPa.s, preferentemente inferior a 30.000 mPa.s y aún más preferiblemente inferior a 25.000 mPa.s, y dichas viscosidades sean unas viscosidades dinámicas medidas a 25°C con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD, según las indicaciones de la norma AFNOR NFT 76-102.
- 35 2. Composición organopolisiloxánica X según la reivindicación 1, en la que la carga mineral F es una sílice de combustión cuya superficie específica S está comprendida en el intervalo siguiente  $25 \text{ m}^2/\text{g} \leq S \leq 45 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 40 3. Composición organopolisiloxánica X según la reivindicación 1 ó 2, en la que la carga mineral F es una sílice de combustión cuya superficie se trató previamente.
4. Composición organopolisiloxánica X según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de la carga mineral F está comprendida entre 0,1 y 20 partes en peso por 100 partes en peso de la composición organopolisiloxánica X.
- 45 5. Composición organopolisiloxánica X según la reivindicación 1, en la que el agente porógeno D es un compuesto que comprende una función hidroxilo y que no es un retardador o un inhibidor de la reacción de hidrosililación, tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico.
- 50 6. Composición organopolisiloxánica X según la reivindicación 1 ó 5, en la que el agente porógeno D es un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por un poliol, un alcohol que no es un retardador o un inhibidor de la reacción de hidrosililación, tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico, un organosilano o un poliorganosilano que contiene al menos una función silanol y agua.
- 55 7. Composición organopolisiloxánica X según la reivindicación 1 ó 5, en la que el agente porógeno D es un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por un diol, que no es un retardador o un inhibidor de la reacción de hidrosililación tales como un alcohol  $\alpha$ -acetilénico, un alcohol orgánico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y que tiene una función hidroxilo por molécula, un organosilano o un poliorganosilano que contiene al menos una función silanol y agua.
- 60 8. Sistema bicomponente P precursor de la composición organopolisiloxánica X, tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprende los constituyentes A, B, C, D, E, F, G y H, tales como se definen según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, estando dicho sistema bicomponente P caracterizado:
- 65 - por que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición organopolisiloxánica X y que comprende dichos constituyentes, y



- por que una de las partes P1 o P2 comprende el catalizador C y el agente porógeno D y no comprende el poliorganosiloxano (B).

- 5 9. Espuma de silicona susceptible de ser obtenida por reticulación y/o endurecimiento de la composición organopolisiloxánica X, tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o por mezcla de las partes P1 y P2 del sistema bicomponente P, tal como se define según la reivindicación 8, y seguido de una reticulación y/o endurecimiento de la composición resultante.
- 10 10. Utilización de la composición organopolisiloxánica X tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, del sistema bicomponente P tal como se define según la reivindicación 8 o de la espuma de silicona tal como se define según la reivindicación 9 para la tampografía.
- 15 11. Utilización de la composición organopolisiloxánica X tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, del sistema bicomponente P tal como se define según la reivindicación 8 o de la espuma de silicona tal como se define según la reivindicación 9 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.

20