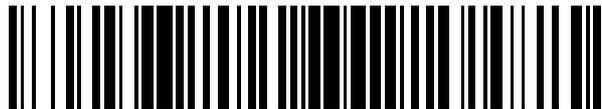


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 998**

51 Int. Cl.:

D06M 15/643 (2006.01)

D06M 15/693 (2006.01)

D06N 3/12 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2003 PCT/FR2003/050017**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2004 WO04013241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2003 E 03755655 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 1525277**

54 Título: **Composición de aceites de silicona reticulables en elastómeros para el tratamiento por impregnación de materiales fibrosos**

30 Prioridad:

30.07.2002 FR 0209676

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

18.09.2017

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**POUCHELON, ALAIN;
QUEMIN, MARYLINE y
LAFAYSSE, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 632 998 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 aceites de silicona reticulables en elastómeros para el tratamiento por impregnación de materiales fibrosos

5 **Sector de la técnica**
 La invención describe una composición de silicona elastomérica vulcanizable por hidrosililación (poliadición), específicamente del tipo bicomponente (RTV-2), útil para el tratamiento de materiales fibrosos (en particular soportes flexibles, tales como soportes tejidos o soportes no tejidos).

Estado de la técnica

15 La invención se refiere a un material compuesto constituido por un material fibroso tratado utilizando una composición de silicona elastomérica, específicamente del tipo RTV2.

20 El tratamiento de materiales fibrosos (en particular soportes flexibles, tales como soportes tejidos o soportes no tejidos), utilizando composiciones siliconas líquidas reticulables en elastómeros, se realiza convencionalmente por recubrimiento y con mayor frecuencia por impregnación, cuando las composiciones son emulsiones o soluciones.

25 El recubrimiento de silicona se define como la acción de recubrir un soporte fibroso, específicamente un textil utilizando una composición de silicona líquida reticulable, y acto seguido, reticular la película recubierta sobre el soporte, a fin de producir un revestimiento destinado específicamente para protegerlo, para conferirle cualidades particulares, por ejemplo para conferirle características hidrófobas/de oleofobia, impermeabilizantes o propiedades mecánicas mejoradas o propicias para modificar su aspecto.

30 La impregnación se define a su vez como la acción de penetrar un líquido muy fluido a base de silicona reticulable en el interior de un soporte fibroso (penetración en el centro) y, acto seguido, reticular la silicona para conferir al soporte propiedades del tipo de las mencionadas anteriormente.

35 En la práctica, los recubrimientos de elastómeros de silicona sobre soportes textiles presentan numerosas ventajas relacionadas con las características intrínsecas de las siliconas. Estos materiales compuestos presentan particularmente una buena flexibilidad, una buena resistencia y un comportamiento al fuego mejorado.

Además, a diferencia de los elastómeros convencionales, las siliconas les confieren, entre otros, una protección apropiada debido a su hidrofobia y a su excelente resistencia a las agresiones químicas, térmicas y climáticas, así como una alta durabilidad.

40 No obstante, en el campo emergente de los materiales compuestos de silicona para la arquitectura textil, el modo de depositar las siliconas por recubrimiento puede presentar deficiencias. De hecho, los tejidos arquitectónicos expuestos a la intemperie no deben presentar el efecto de ascenso capilar desde los bordes, ya que perjudicaría su estética y su vida útil. Ahora bien, el recubrimiento no representa una técnica eficaz para la protección de materiales fibrosos con respecto al fenómeno de ascenso capilar.

45 Para atenuar esto, a priori sería concebible recurrir a la técnica de impregnación de los materiales fibrosos, por medio de composiciones de silicona líquidas, por ejemplo de tipo RTV-2, reticulables en elastómeros.

50 Pero hasta el momento, las únicas composiciones de silicona líquidas conocidas para realizar la impregnación de soportes flexibles, tales como textiles o telas no tejidas, son soluciones o emulsiones de silicona fluidas.

De hecho, existía antes de la invención, un prejuicio técnico según el cual las composiciones de silicona líquidas compuestas por aceites de silicona, por ejemplo de tipo RTV-2 no se podían utilizar para la impregnación de soportes fibrosos.

55 El documento EP1078823 describe composiciones de silicona de recubrimiento del tejido de airbag que comprenden una silicona precipitada.

Objeto de la invención

60 Pese a ello, los inventores trataron de desarrollar una composición de silicona líquida a base de aceite(s), reticulable en elastómeros, para el tratamiento al menos por impregnación de materiales fibrosos (tejidos o no tejidos), tratados en el centro y en la superficie de manera que presente propiedades mejoradas en términos de refuerzo mecánico, hidrofugación, impermeabilización, apariencia, ignifugación y, sobre todo, resistencia al ascenso capilar.

65 El otro objetivo abarcado por los inventores es la fabricación de materiales compuestos de material fibroso y de silicona que tienen buenas propiedades mecánicas y de resistencia al ascenso capilar, estos materiales compuestos

son capaces de ser producidos por impregnación utilizando la composición de acuerdo con invención.

Estos objetivos, entre otros, se han alcanzado por los inventores que han descubierto, de manera bastante sorprendente y a pesar del prejuicio técnico mencionado anteriormente, que una composición de silicona líquida, cuya fase líquida es esencialmente incluso exclusivamente formada por uno o varios aceite(s) de siliconas reticulables, en particular, en frío, en elastómeros, podría utilizarse para el tratamiento por impregnación de soportes fibrosos, para conferirles propiedades mecánicas y propiedades de resistencia a los ascensos capilares muy satisfactorias.

De ello se deduce que la invención se refiere a un material compuesto que comprende al menos un soporte fibroso, con exclusión de cualquier textil arquitectónico, impregnado en el centro de un elastómero de silicona, dicho material compuesto se obtiene por:

- impregnación del soporte fibroso con una composición de silicona, reticulable en elastómeros, que consiste en:

- (a) al menos un poliorganosiloxano (POS) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquenoilo, preferentemente C_2-C_6 unidos a silicio;

- (b) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio;

- (c) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, preferentemente compuesto por al menos un metal perteneciente al grupo del platino;

- (d) al menos un promotor de adherencia;

- (f) al menos un inhibidor de reticulación;

- (g) al menos una resina de poliorganosiloxano que contiene al menos un resto alquenoilo en su estructura, y que presenta un contenido ponderal de grupos alquenoilo comprendido entre 0,1 y 20 % en peso;

- (h) opcionalmente aditivos funcionales para conferir propiedades específicas seleccionadas entre pigmentos/colorantes y estabilizadores;

- que presentan una viscosidad dinámica comprendida entre 1.000 y 7.000 mPa.s a 25 °C, y más preferentemente comprendida entre 2.000 y 5.000 mPa.s a 25 °C antes de la reticulación,

- que presentan, después de la reticulación completa por una curación en un horno ventilado durante 30 minutos a 150 °C, al menos una de las siguientes propiedades mecánicas:

- una dureza Shore A al menos igual a 2, preferentemente comprendida entre 5 y 65;

- una resistencia a la tracción de al menos igual a 0,5 N.mm⁻¹, preferentemente al menos igual a 1,0 N.mm⁻¹ y más preferentemente al menos igual a 2 N.mm⁻¹;

- una elongación en caso de rotura al menos igual a 50 %, preferentemente al menos igual a 100 % y más preferentemente al menos igual a 200 %.

- reticulación de dicha composición de silicona que impregna el soporte.

Todas las viscosidades enumeradas en la presente solicitud, se corresponden con una magnitud de viscosidad dinámica a 25 °C, es decir la viscosidad dinámica que se mide, de una manera conocida per se, a un gradiente de velocidad de cizallamiento suficientemente baja para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad.

Preferentemente:

- esta composición es fluida,

- esta composición se obtiene sin dilución o solubilización o emulsificación,

- esta composición es capaz de impregnar un material fibroso en el centro, y acto seguido, reticularlo.

Para el conocimiento de los inventores, tales composiciones fluidas de aceites de silicona reactivos y capaces de vulcanizarse por poliadición, no se han aplicado nunca para la impregnación de material fibroso.

Esta composición también tiene la particularidad de que es adecuada para impregnar un material fibroso en el centro y después se reticula para formar un material compuesto que tiene un ascenso capilar de menos de 20 mm, preferentemente menos de 10 mm e incluso más preferentemente igual a 0, el ascenso capilar se mide de acuerdo con un ensayo T.

Las técnicas generales de impregnación de materiales fibrosos, especialmente textiles son bien conocidas por los expertos en la materia. Entre estas, el material de relleno representa una técnica particularmente adecuada al proceso de invención.

Ventajosamente, esta composición de silicona líquida se aplica en primer lugar por impregnación seguido por

recubrimiento utilizando una composición de silicona líquida reticulable en elastómeros.

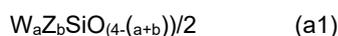
El hecho de realizar un tratamiento que combina al menos una impregnación y al menos un recubrimiento de silicona es una garantía de calidad para el material fibroso que se busca para modificar las propiedades, principalmente la resistencia a los ascensos capilares, sin perjuicio de otras propiedades mecánicas, de hidrofugación, de resistencia al fuego, de aspecto.

La fluidez de la composición de silicona líquida reticulable de recubrimiento es idéntica o diferente a la de la composición de impregnación.

Ventajosamente, la fluidez del líquido de silicona de recubrimiento es inferior a la del líquido de silicona de impregnación.

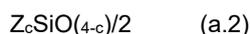
Las composiciones de aceites de silicona, incluyendo las composiciones fluidas de impregnación, de acuerdo con la invención comprenden una mezcla de poliorganosiloxanos (a) y (b).

Los poliorganosiloxanos (a) utilizados en la presente invención tienen preferentemente una unidad de fórmula:



en la que:

- W es un grupo alqueno,
- Z es un grupo hidrocarbonado monovalente, sin acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno, y también entre grupos arilo,
- a es 1 o 2, b es 0, 1 o 2 y a + b se comprende entre 1 y 3,
- opcionalmente al menos una parte de otras unidades son unidades de fórmula media:



en la que W tiene el mismo significado que anteriormente y c tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

El poliorganosiloxano (a) puede ser en su mayor parte formado por unidades de fórmula (a.1) o puede contener, además, unidades de fórmula (a.2). Del mismo modo, puede presentar una estructura lineal. Su grado de polimerización se comprende preferentemente entre 2 y 5.000.

W se selecciona generalmente entre los radicales metilo, etilo y fenilo, al menos 60 % en moles de los radicales W son radicales metilo.

Ejemplos de unidades de siloxilo de fórmula (a.1) son unidades vinildimetilsiloxano, unidades vinilfenilmetsiloxano y unidades de vinilsiloxano.

Ejemplos de unidades de siloxilo de fórmula (a.2) son las unidades $SiO_{4/2}$, dimetilsiloxano, metilfenilsiloxano, difenilsiloxano, metilsiloxano y fenilsiloxano.

Ejemplos de poliorganosiloxanos (a) son los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los metilvinilpolisiloxanos cíclicos.

La viscosidad dinámica η_d de este poliorganosiloxano (a) se comprende entre 0,01 y 200 Pa.s, preferentemente entre 0,01 y 100 Pa.s.

Preferentemente, el POS (a) comprende al menos el 98 % de unidades de siloxilo D: $-R_2SiO_{2/2}$ con R que responde a la misma definición que W o Z, este porcentaje corresponde a un número de unidades por 100 átomos de silicio.

Con respecto a las composiciones de aceites de silicona de acuerdo con la invención, las composiciones preferentes de poliorganosiloxano (b) comprenden la unidad de siloxilo de fórmula:



en la que:

- L es un grupo hidrocarbonado monovalente, sin acción desfavorable sobre la actividad de catalizador y seleccionado entre grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno, y también entre grupos arilo;
- d es 1 o 2, e es 0, 1 o 2 y d + e tiene un valor comprendido entre 1 y 3;

- opcionalmente, al menos una parte de otras unidades son unidades de fórmula media:



5 en la que L tiene el mismo significado que anteriormente y g tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

Como ejemplos de poliorganosiloxano (b), se pueden citar poli(dimetilsiloxano) (metilhidrogenosiloxi) α , ω dimetilhdrogensiloxano.

10 El poliorganosiloxano (b) puede estar formado únicamente por unidades de fórmula (b.1) o comprende, además, unidades de fórmula (b.2).

El poliorganosiloxano (b) puede presentar una estructura lineal, ramificada, cíclica o en red. El grado de polimerización es superior o igual a 2. Más generalmente, es inferior a 100.

15 La viscosidad dinámica η_d de este poliorganosiloxano (b) se comprende entre 5 y 1.000 mPa.s, preferentemente entre 10 y 100 mPa.s.

El grupo L tiene el mismo significado que el grupo Z anterior.

20 Son ejemplos de unidades de fórmula (b.1): $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$, $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

Son ejemplos de unidades de fórmula (b.2) los mismos que los dados anteriormente para las unidades de fórmula (a.2).

25 Son ejemplos de poliorganosiloxano (b):

- los dimetilpolisiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,
- los copolímeros con unidades (dimetil)-(hidrometil)polisiloxanos con extremos trimetilsililo,
- 30 - los copolímeros con unidades dimetilhidrometilpolisiloxano con extremos hidrogenodimetilsililo,
- los hidrogenometilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo,
- los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos,
- las resinas de hidrogenosiloxano que comprenden unidades de siloxilo M: $R_3SiO_{1/2}$, Q: $SiO_{4/2}$ y/o T: $RSiO_{3/2}$,
opcionalmente D: $-R_2SiO_{2/2}$, con R = H o que responde a la misma definición que L.

35 Como otros ejemplos de grupos hidrocarbonados Z o L, monovalentes capaces de estar presentes en los POS (a) y (b) mencionados, se pueden citar: metilo, etilo; n-propilo; i-propilo; n-butilo; i-butilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo; α -cloroetilo; α , β -dicloroetilo; fluorometilo; difluorometilo; α , β -difluoroetilo; trifluoro-3,3,3-propilo; trifluoro ciclopropilo; trifluoro-4,4,4 butilo; hexafluoro-3,3,5,5,5 pentilo; β -cianoetilo, γ -cianopropilo; fenilo; p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5-fenilo; triclorofenilo; tetraclorofenilo; o-, p- o m-tolilo; α , α , α -trifluorotolilo; xililo (dimetil-2,3 fenilo; dimetil-3, 4-fenilo).

Estos agrupamientos pueden estar opcionalmente halogenados, o, alternativamente, pueden seleccionarse entre los radicales cianoalquilo. Los halógenos son, por ejemplo flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente cloro o flúor.

Los POS (a) y (b) puede consistir en mezclas de diferentes aceites de silicona.

45 Preferentemente, las proporciones de (a) y (b) son tales que la relación molar de átomos de hidrógeno unidos a silicio en (b) con respecto a los radicales alquenilo unidos a silicio (a) se comprende entre 0,4 y 10.

50 La fase de silicona de la composición comprende al menos una resina de poliorganosiloxano (g) que contiene al menos un radical alquenilo en su estructura, y esta resina presenta un contenido ponderal en grupos alquenilo comprendido entre 0,1 y 20 % en peso y preferentemente entre 0,2 y 10 % en peso.

Estas resinas son oligómeros o polímeros organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles comercialmente. Se presentan preferentemente en forma de soluciones de siloxano. Comprenden, en su estructura, al menos dos unidades diferentes seleccionadas entre las de fórmula $R_3SiO_{0,5}$ (unidad M), R_2SiO (unidad D),
55 $RSiO_{1,5}$ (unidad T) y SiO_2 (unidad Q), al menos una de estas unidades es una unidad T o Q.

Los radicales R son idénticos o diferentes y se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados C_1 - C_6 , los radicales alquenilo C_2 - C_4 fenilo, trifluoro-3,3,3 propilo. Por ejemplo se pueden mencionar: como radicales R alquilo, los radicales metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo y n-hexilo, y como radicales R alquenilo, los radicales vinilo.

Debe entenderse que en las resinas de (g) del tipo mencionado anteriormente, algunos de los radicales R son radicales alquenilo.

60 Como ejemplos de oligómeros o polímeros de organopolisiloxano ramificados, se puede hacer mención a las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas TD y las resinas MDT, las funciones alquenilo pueden llevarse por las unidades M, D y/o T. Como ejemplos de resinas que son particularmente adecuadas, se pueden mencionar las resinas MDQ o MQ viniladas que tienen un contenido ponderal de grupos vinilo comprendido entre 0,2 y 10 % en peso, estos grupos
65 vinilo se llevan por las unidades M y/o D.

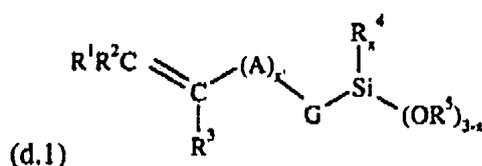
Esta resina estructural está ventajosamente presente en una concentración comprendida entre 10 y 70 % en peso

con respecto al conjunto de constituyentes de la composición, preferentemente entre 30 y 60 % en peso y aún más preferentemente entre 40 y 60 % en peso.

La reacción de poliadición es bien conocida por el experto en la materia. También se puede utilizar un catalizador en esta reacción. Este catalizador puede seleccionarse específicamente entre los compuestos de platino y rodio. En particular, se puede utilizar los complejos de 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 de platino y de organosiloxanos vinilados descritos en las patentes US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 y US-A-3 814 730. El catalizador generalmente preferente es el platino. En este caso, la cantidad ponderal de catalizador (c), calculada en peso de platino-metal, se comprende generalmente entre 2 y 400 ppm, preferentemente entre 5 y 100 ppm basados en el peso total de los poliorganosiloxanos (a) y (b).

Conforme a la invención se puede utilizar un promotor de adherencia. Este promotor de adherencia puede comprender por ejemplo:

(d.1) al menos un organosilano alcoxilado que responde a la siguiente fórmula general:



en la que:

- R^1 , R^2 , R^3 son radicales hidrogenados o hidrocarbonados idénticos o diferentes entre ellos y representan hidrógeno, un alquilo lineal ramificado C_1 - C_4 o un fenilo opcionalmente sustituido con al menos un alquilo C_1 - C_3 ;
- A es un alquileno lineal o ramificado C_1 - C_4 ;
- G es un enlace de valencia;
- R^4 y R^5 son radicales idénticos o diferentes y representan un alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado;
- $x' = 0$ o 1
- $x = 0$ a 2 ,

dicho compuesto (d.1) es preferentemente viniltrimetoxisilano (VTMS);

(d.2) al menos un compuesto de organosilicio que comprende al menos un radical epoxi, dicho compuesto (d.2) es preferentemente 3-glicidoxipropiltimetoxisilano (GLYMO);

(d.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general $M(OJ)_n$, con $n =$ valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado C_1 - C_8 , M se selecciona entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, dicho compuesto (d.3) es preferentemente titanato de terc-butilo.

Las proporciones de (d.1), (d.2) y (d.3), expresadas en % en peso con respecto al total de los tres, son preferentemente las siguientes:

$$(d.1) \geq 10,$$

$$(d.2) \geq 10,$$

$$(d.3) \leq 80.$$

Por otra parte, este promotor de adherencia (d) está presente preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 %, preferentemente 0,5 a 5 % y aún más preferentemente 1 a 2,5 % en peso con respecto al conjunto de constituyentes de la composición.

La composición de elastómero de silicona comprende además al menos un retardador (f) de la reacción de adición (inhibidor de la reticulación) seleccionado entre los compuestos siguientes:

- poliorganosiloxanos, que son ventajosamente cíclicos y sustituidos con al menos un alqueno, siendo particularmente preferente tetrametilviniltetrasiloxano,
- piridina
- fosfinas y fosfitos orgánicos,
- amidas insaturadas,
- maleatos alquilados

- y alcoholes acetilénicos.

Estos alcoholes acetilénicos (cf. documentos FR-B-1 528 464 y FR-A-2 372 874), que forman parte de los bloqueadores térmicos de la reacción de hidrosililación preferentes, tienen por fórmula:

5



fórmula en la que:

- 10
- R es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;
 - R' es H o un radical alquilo lineal o ramificado o un radical fenilo;
 - los radicales R, R' y el átomo de carbono situado en α del triple enlace pueden formar opcionalmente un anillo;
 - el número total de átomos de carbono contenidos en R y R' es de al menos 5, preferentemente 9 a 20.
- 15 Dichos alcoholes se seleccionan preferentemente entre aquellos que presentan un punto de ebullición superior a 250 °C. Se pueden citar como ejemplos:

- 20
- etinil-1-ciclohexanol 1;
 - metil-3-dodecino-1 ol 3;
 - trimetil-3,7,11 dodecino-1 ol-3;
 - difenil-1,1 propino-2 ol-1;
 - etil-3 etil-6 nonino-1 ol 3;
 - metil-3 pentadecino-1 ol-3.

- 25 Estos alcoholes α -acetilénicos son productos comerciales.

Un retardador de este tipo (f) está presente en una cantidad de 3.000 ppm como máximo, preferentemente en una cantidad de 100 a 2.000 ppm con respecto al peso total de los organopolisiloxanos (a) y (b).

- 30 En cuanto a los aditivos funcionales (h) que pueden aplicarse, se trata de productos seleccionados entre los pigmentos/colorantes o estabilizadores.

La invención describe igualmente un sistema bicomponente precursor de la composición mencionada. Este sistema bicomponente se caracteriza:

35

- por que se presenta en dos partes A y B distintas que tienen por objeto mezclarse para formar la composición
- por que una de estas partes A y B comprende el catalizador (c) y una sola especie (a) o (b) de poliorganosiloxano; y por que la parte A o B que contiene el poliorganosiloxano (b) está exenta de compuesto (d.3) del promotor (d).

40

Así, la composición puede, por ejemplo, consistir en una parte A que comprende los compuestos (d.1) y (d.2) mientras que la parte B contiene el compuesto (d.3).

Para obtener la composición elastómera de silicona bicomponente A-B.

45

La viscosidad de las partes A-B y de su mezcla puede ajustarse mediante la variación de las cantidades de constituyentes y seleccionando los poliorganosiloxanos de viscosidad diferente.

- 50 En caso de que uno o más aditivos funcionales (h) se empleen, se distribuyen en las partes A y B de acuerdo con su afinidad con el contenido de A y B.

Una vez mezcladas entre sí las partes A y B que forman una composición de elastómero de silicona (RTV-2) lista para su uso, que puede aplicarse al soporte por cualquier medio de impregnación apropiado (por ejemplo, relleno de material) y opcionalmente cualquier medio de recubrimiento apropiado (por ejemplo rasqueta o cilindro).

55

La reticulación de la composición de silicona líquida (fluida) aplicada sobre el soporte a impregnar, incluso a recubrir se activa generalmente por ejemplo calentando el soporte impregnado, incluso recubierto, a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, teniendo en cuenta, por supuesto, la resistencia máxima del soporte al calor.

- 60 Siguiendo otro de sus aspectos, la invención se refiere al uso de una composición o de un sistema, tales como se ha definido previamente, para impregnar un soporte fibroso con la excepción de cualquier textil arquitectónico.

Por "*textil arquitectónico*" se entiende un tejido o no tejido y más generalmente cualquier soporte fibroso destinado después del recubrimiento a la fabricación de:

65

- refugios, estructuras móviles, construcciones textiles, tabiques, puertas flexibles, lonas, tiendas de campaña,

- stands o carpas,
- muebles, recubrimientos, pantallas de publicidad, cortavientos o paneles de filtro,
 - protecciones solares, techos y persianas.

5 El objeto de la invención está constituido por un material compuesto de material fibroso/elastómero de silicona reticulado, excluyendo o no cualquier textil arquitectónico como se ha definido previamente, caracterizado por que comprende al menos un soporte fibroso impregnado en el centro de un elastómero de silicona reticulado obtenido a partir de una composición de silicona líquida o de un sistema bicomponente precursor de esta composición, como se ha definido previamente, esta composición es fluida y obtenido sin dilución o solubilización o emulsificación.

10 Como ejemplos de materiales compuestos de material fibroso/elastómero de silicona reticulado, se pueden citar las materias primas flexibles para la fabricación de bolsas inflables para la protección de los ocupantes de un vehículo, en inglés "airbag", trenzas de vidrio (tubos de tejido de vidrio para la protección térmica y dieléctrica para cables eléctricos), cintas transportadoras, tejidos cortafuegos o aislantes térmicos, compensadores (manguitos flexibles herméticos para tuberías), ropa o materiales alternativamente flexibles para su uso en arquitectura textil interior o exterior (lonas, tiendas de campaña, stands, carpas...).

20 Los soportes fibrosos a ser impregnados pueden ser, por ejemplo, tejidos, no tejidos o de punto o más generalmente cualquier sustrato fibroso que comprende fibras seleccionadas entre el grupo de materiales que consiste en: vidrio, sílice, metales, cerámica, carburo de silicio, carbono, boro, fibras naturales como algodón, lana, cáñamo, lino, fibras artificiales como viscosa, o fibras de celulosa, fibras sintéticas como poliésteres, poliamidas, poliacrílicos, clorofibras, poliolefinas, cauchos sintéticos, alcohol polivinílico, aramidias, fluorofibras, fenólicos...

25 El material compuesto de material fibroso/elastómero de silicona reticulado que se puede obtener por impregnación por medio de la composición de silicona líquida o del sistema bicomponente mencionados anteriormente se caracteriza por un ascenso capilar de menos de 20 mm, preferentemente menos de 10 mm e incluso más preferentemente incluso igual a 0, el ascenso capilar se mide de acuerdo con un ensayo T.

Descripción de las figuras

- 30 - **La figura 1** es una fotografía de una sección de un material compuesto de silicona a base de material fibroso.
 - **La figura 2** es un esquema que representa los resultados de un ensayo T comparativo de ascenso capilar, efectuado en tres tiras de tejido α (control) y β_a , β_b (Ejemplo 1.7).

Descripción detallada de la invención

35 Los siguientes ejemplos tienen por objeto ilustrar modos particulares de realización de la invención sin limitarla a estos simples modos particulares.

EJEMPLO I: Preparación, impregnación y propiedades de una composición de aceites de silicona de acuerdo con la invención

40

I.1- Preparación

45 En un reactor a temperatura ambiente, se mezcla progresivamente, en las proporciones indicadas a continuación (partes en peso):

- 96,6 partes de una resina M M(Vi) D(Vi) DQ que contiene aprox. 0,6 % de Vi
- 11 partes de poli(diMe) (mehidrogenosiloxi) α , ω dimehidrógeno siloxi, con una viscosidad 25 mPa.s y que contiene 20 % de SiH
- 50 - 0,025 partes de etinilciclohexanol
- 1 parte de viniltrimetoxisilano
- 1 parte de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano
- 0,4 partes de titanato de butilo
- 0,022 partes del catalizador de reticulación de platino de Karstedt.

55 Nota: Me corresponde a un radical metilo.

I.2- Propiedades de la composición así preparada - Viscosidad:

60 Se mide la viscosidad de la composición preparada por medio de un viscosímetro Brookfield: viscosidad = 2,3 Pa.s

- Reactividad:

65 La reactividad del baño se evalúa midiendo su tiempo de gel en un GelTimer GelNorm comercializado por OSI:
 Reactividad a 70 °C = 30 min

I.3- Impregnación

I.3.a Un tejido de poliéster de 200 g/m² se impregna con la composición por medio de una calandria de laboratorio.

Las condiciones de la impregnación son las siguientes:

- diámetro de los cilindros 10 cm (25 cm de ancho)
- velocidad de avance 1 m/min
- presión aplicada 20 kg/cm
- tasa de expresión 35 %

5

I.3. b Un tejido de vidrio de 300 g/m² se impregna con la composición por medio de una calandria de laboratorio.

Las condiciones de la impregnación son las siguientes:

- diámetro de los cilindros 10 cm (anchura 25 cm)
- velocidad de avance 1 m/min
- presión aplicada 22 kg/cm
- tasa de expresión 30 %

1.4- Reticulación

10

La composición de silicona depositada se reticula mediante la colocación del material compuesto resultante en un horno ventilado a 150 °C durante 1 min.

I.5- Propiedades mecánicas del elastómero de silicona de impregnación después de la reticulación

15

Las propiedades mecánicas de uso se establecen de acuerdo con las normas de la materia sobre la base de un pasador de 6 mm de espesor para la dureza y de la placa de ensayo de 2 mm de espesor para los experimentos de rotura. La reticulación se completa con una curación en horno ventilado durante 30 minutos a 150 °C.

- Dureza Shore A = 33
- Resistencia a la tracción = 3,9 MPa
- Elongación en caso de rotura = 140 %

20

I.6- Control de impregnación

Se observa la penetración de la composición en el tejido por microscopía electrónica de barrido.

25

La fotografía de la figura 1 presenta una vista en sección transversal del material compuesto obtenido en el ejemplo I.3a. Se muestra la escala correspondiente en la imagen. Se demuestra la calidad de la impregnación revelando la compacidad del material compuesto resultante. Esta fotografía muestra la calidad de impregnación obtenida por el proceso objeto de la invención. La ausencia de solvente de fluidización o de emulsión permite evitar la formación de bolsas de solvente en la matriz de la composición de silicona reticulada.

30

I.7- Resistencia al ascenso capilar

Procedimiento analítico:

35

El ascenso capilar se da por la altura del ascenso de un líquido con el que el extremo de una tira de material compuesto está en contacto, de acuerdo con un ensayo T.

El ensayo T se lleva a cabo como sigue:

40

- se corta una tira de 2 x 20 cm del material compuesto de material fibroso de silicona,
- se prepara un recipiente que contiene una tinta de color (por ejemplo, tinta para una pluma estilográfica),
- se suspende verticalmente la tira de material fibroso cortado encima del recipiente de tinta con el fin de enjuagar la tira en la tinta,
- se define el nivel 0 como la línea de menisco de la tinta en la tira,

45

- la tira del material compuesto se deja en su lugar hasta que el frente del ascenso de la tinta se equilibra,
- se mide la altura (A) en milímetros que corresponde a la diferencia entre el nivel 0 y el nivel de ascenso máximo de la tinta a lo largo de la tira.

El ascenso capilar se define por la distancia A.

50

La resistencia al ascenso capilar es inversamente proporcional a A.

Resultados

Los esquemas de la figura 2 representan comparativamente la traza de tales ascensos capilares para tres tiras de tejido:

- 5 - la tira de control α de la izquierda corresponde a una tira cortada de un material fibroso no impregnado y se recubre con 200 g/m² de elastómero de silicona en cada cara;
- la tira β a del centro corresponde a una tira cortada de un material compuesto de acuerdo con la invención, es decir, elaborada a partir de un material fibroso a base de poliéster, impregnado de acuerdo con la invención y después recubierta con 120 g/m² de elastómero de silicona en cada cara;
- 10 - la tira β b de la derecha corresponde a una tira cortada de un material compuesto de acuerdo con la invención, es decir, elaborada de un material fibroso a base de vidrio, impregnado de acuerdo con la invención, después se recubre con 100 g/m² de elastómero de silicona en cada cara.

15 Las tiras (β) de la membrana arquitectónica de silicona (material compuesto) de acuerdo con la invención presenta un ascenso capilar inexistente, mientras que la tira (α) de control presenta un ascenso capilar de más de 100 mm.

De este modo se aprecia con claridad que la impregnación de acuerdo con la invención proporciona una protección contra el ascenso que se produce en toda la muestra en su ausencia.

20 Se mostró una formulación capaz de satisfacer el compromiso de una baja viscosidad adecuada para la impregnación de textiles y de propiedades mecánicas suficientes para las características del material compuesto. Se observará que las propiedades alcanzadas permiten clasificar el producto en la gama de elastómeros; en particular, la elongación y la dureza son típicas de esta clase.

25 Con una composición de este tipo, el nivel de impregnación del textil es excelente, lo que limita el ascenso capilar por infiltración a lo largo de fibras del tejido que se recubrirán inadecuadamente por el polímero de hidrofobización.

EJEMPLO II: Composiciones de aceites de silicona fluidas de acuerdo con la invención

30 Los ejemplos a continuación demuestran que con las composiciones muy fluidas, tales como las que se presentan, se puede cubrir una amplia gama de dureza de elastómeros mientras se mantienen las propiedades mecánicas razonables.

35 Las composiciones presentadas son al igual que en el primer ejemplo preparadas en frío por simple mezcla. Sin embargo, su preparación se hace de manera que se dispongan dos partes, A y B, que están asociadas entre sí de acuerdo con la relación 100 A/B 10, justo antes de su uso.

La tabla (I) siguiente describe estas composiciones y las propiedades que desarrollan.

<u>TABLA I</u>			
	2-1	2-2	2-3
Parte A			
Resina M M ^{vi} D ^{vi} D Q con un grado de 0,6 % de Vi, constituida de 17 % M 0,5 % Mvi, 75 % D, 1,5 % D ^{vi} , 6 % Q	92	90	45
Poli dime Me Vi siloxano α,ω -vinilado a 2,5 % Vi y viscosidad 0,4 Pa.s	0	0	45
Tetra Me, tetra Vi tetrasilosano	0	2	0
Poli di Me di Me hidrógeno α,ω -SiH a 7,5 % SiH y 0,3 Pa.s	8	13	0
Poli di Me hidrógeno α,ω Me ₃ de viscosidad 0,02 Pa.s	0	0	8
Tri metoxisilano de gamma mitacriloxipropilo	1	1	1
Tri metoxisilano de gamma glicidoxipropilo	1	1	1
Etinilciclohexanol	250 ppm	250 ppm	250 ppm
Parte B			
Resina M M ^{vi} D ^{vi} D Q con un grado de 0,6 % de Vi, constituida de 17 % M 0,5 % Mvi, 75 % D, 1,5 % D ^{vi} , 6 % Q	96	96	38
Poli dime Me Vi siloxano α,ω -vinilado a 2,5 % Vi y viscosidad 0,4 Pa.s	0	0	58
Ortotitanato de tetrabutilo	4	4	4
Catalizador de Karstedt con platino al 10 %	215 ppm	215 ppm	215 ppm

ES 2 632 998 T3

Dureza	Shore A	40	45	67
Resistencia a la tracción	MPa	3,6	4,5	0,8
Elongación en caso de rotura	%	150	100	15
Viscosidad A	mPa.s	2.760	2.040	2.950
Viscosidad B	mPa.s	4.150	4.190	2.480
Viscosidad C	mPa.s	3.400	2.250	2.920

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende al menos un soporte fibroso, con la exclusión de cualquier textil arquitectónico, impregnado en el centro con un elastómero de silicona, dicho material compuesto se obtiene por:

- impregnación del soporte fibroso con una composición de silicona, reticulable en elastómeros, que consiste en:

(a) al menos un poliorganosiloxano (POS) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alqueno, preferentemente C₂-C₆ unidos a silicio;

(b) al menos un poliorganosiloxano que presenta, por molécula, al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio;

(c) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador, preferentemente compuesto por al menos un metal perteneciente al grupo del platino;

(d) al menos un promotor de adherencia;

(f) al menos un inhibidor de reticulación;

(g) al menos una resina de poliorganosiloxano que contiene al menos un resto alqueno en su estructura, y que presenta un contenido ponderal de grupos alqueno comprendido entre 0,1 y 20 % en peso;

(h) opcionalmente aditivos funcionales para conferir propiedades específicas seleccionadas entre pigmentos/colorantes y estabilizadores;

→ que presentan una viscosidad dinámica comprendida entre 1.000 y 7.000 mPa.s a 25 °C, y más preferentemente comprendida entre 2.000 y 5.000 mPa.s a 25 °C antes de la reticulación,

→ que presentan, después de la reticulación completa por una curación en un horno ventilado durante 30 minutos a 150 °C, al menos una de las siguientes propiedades mecánicas:

- una dureza Shore A al menos igual a 2, preferentemente comprendida entre 5 y 65;

- una resistencia a la tracción de al menos igual a 0,5 N.mm⁻¹, preferentemente al menos igual a 1,0 N.mm⁻¹ y más preferentemente al menos igual a 2 N.mm⁻¹;

- una elongación en caso de rotura al menos igual a 50 %, preferentemente al menos igual a 100 % y más preferentemente al menos igual a 200 %.

- reticulación de dicha composición de silicona que impregna el soporte.

2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la composición de silicona es fluida y se obtiene sin dilución o solubilización o emulsificación, y **por que** es capaz de impregnar un material fibroso en el centro, y después reticularlo.

3. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la composición de silicona es adecuada para impregnar un material fibroso en el centro y después reticularlo de manera que forme un material compuesto que tenga un ascenso capilar de menos de 20 mm, preferentemente de menos de 10 mm y más preferentemente aún igual a 0, el ascenso capilar se mide de acuerdo con un ensayo T realizado de la siguiente manera:

- se corta una tira de 2 x 20 cm del material compuesto de material fibroso de silicona,

- se prepara un recipiente que contiene una tinta de color (por ejemplo, tinta para una pluma estilográfica),

- se suspende verticalmente la tira de material fibroso cortado encima del recipiente de tinta con el fin de enjuagar la tira en la tinta,

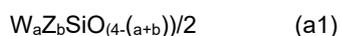
- se define el nivel 0 como la línea de menisco de la tinta en la tira,

- la tira del material compuesto se deja en su lugar hasta que el frente del ascenso de la tinta se equilibra,

- se mide la altura (A) en milímetros, que corresponde a la diferencia entre el nivel 0 y el nivel de ascenso máximo de la tinta a lo largo de la tira,

el ascenso capilar se define por la distancia A.

4. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el poliorganosiloxano (a) de la composición de silicona presenta unidades de fórmula:



en la que:

- W es un grupo alqueno,

- Z es un grupo hidrocarbonado monovalente, sin acción desfavorable sobre la actividad del catalizador y seleccionado entre los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno, y también entre grupos arilo,

- a es 1 o 2, b es 0, 1 o 2 y a + b se comprende entre 1 y 3,
- opcionalmente al menos una parte de otras unidades son unidades de fórmula media:

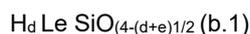


5

en la que Z tiene el mismo significado que anteriormente y c tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

5. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el poliorganosiloxano (b) de la composición de silicona comprende unidades de siloxilo de fórmula:

10



en la que:

15

- L es un grupo hidrocarbonado monovalente, sin acción desfavorable sobre la actividad de catalizador y seleccionado entre grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno, y también entre grupos arilo;
- d es 1 o 2, e es 0, 1 o 2 y d + e tiene un valor comprendido entre 1 y 3;
- opcionalmente, al menos una parte de otras unidades son unidades de fórmula media:

20



en la que L tiene el mismo significado que anteriormente y g tiene un valor comprendido entre 0 y 3.

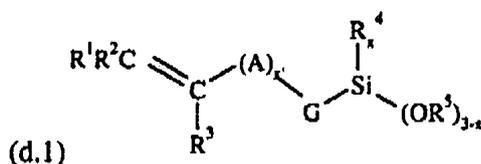
25

6. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** las proporciones de (a) y (b) de la composición de silicona son tales que la relación molar de los átomos de hidrógeno unidos a silicio en (b) con respecto a los radicales alqueno unidos a silicio (a) se comprende entre 0,4 y 10.

30

7. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, según el cual el promotor de adherencia de la composición de silicona comprende:

(d.1) al menos un organosilano alcoxilado que responde a la siguiente fórmula general:



35

en la que:

- R¹, R², R³ son radicales hidrogenados o hidrocarbonados idénticos o diferentes entre ellos y representan hidrógeno, un alquilo lineal o ramificado C₁-C₄ o un fenilo opcionalmente sustituido con al menos un alquilo C₁-C₃;
- A es un alqueno lineal o ramificado, C₁-C₄;
- G es un enlace de valencia;
- R⁴ y R⁵ son radicales idénticos o diferentes y representan un alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;
- x' = 0 o 1
- x = 0 a 2,

45

dicho compuesto (d.1) es preferentemente viniltrimetoxisilano (VTMS);

(d.2) al menos un compuesto de organosilicio que comprende al menos un radical epoxi, dicho compuesto (d.2) es preferentemente 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO);

50

(d.3) al menos un quelato de metal M y/o un alcóxido metálico de fórmula general M(OJ)_n, con n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado C₁-C₈, M se selecciona entre el grupo formado por: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg,

dicho compuesto (d.3) es preferentemente titanato de terc-butilo.

55

8. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, según el cual el promotor de adherencia de la composición de silicona está presente en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso con respecto al conjunto de constituyentes.

60

9. Uso de una composición como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, para impregnar en el centro un soporte fibroso con la excepción de cualquier textil arquitectónico, y obtener un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

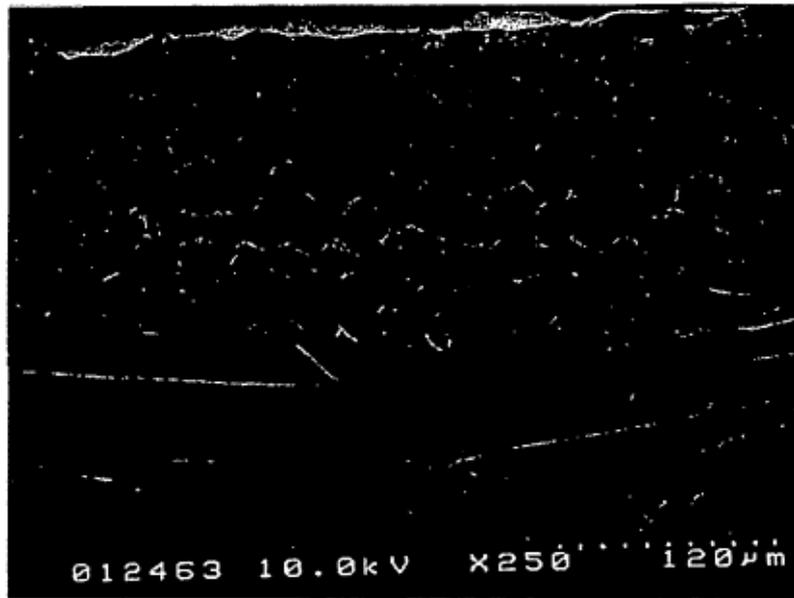


Fig.1

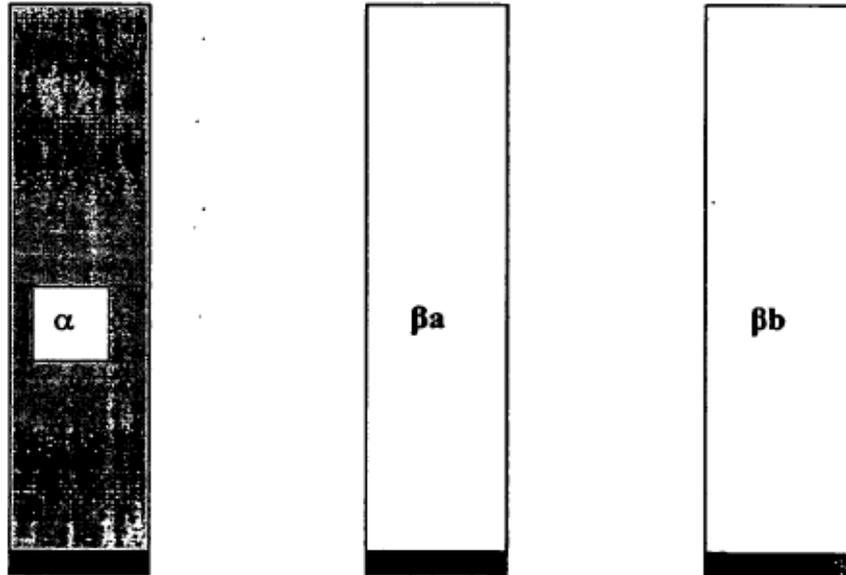


Fig.2