

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 788**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2013 PCT/EP2013/065974**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023609**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13745624 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2882802**

54 Título: **Mezcla de silicona estable a la intemperie con estabilidad verde mejorada**

30 Prioridad:

10.08.2012 EP 12180082

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

09.10.2017

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**VON MALOTKI, CHRISTIAN y
FRIEDEL, MANUEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 636 788 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

Mezcla de silicona estable a la intemperie con estabilidad verde mejorada

Campo técnico

5 La invención se refiere a una formulación de silicona de uno o dos componentes, a su empleo y a un procedimiento para la producción de una disposición en la que se rellene un espacio entre dos sustratos con la formulación de silicona de uno o dos componentes.

Estado de la técnica

10 Es sabido que se pueden formular siliconas RTV de dos componentes con buena estabilidad a la intemperie. Las normas de fachadas internacionales, como la EOTA-ETAG 002, exigen determinadas estabilidades tras exposición a la intemperie artificial, acelerada. Las formulaciones de silicona con excelentes propiedades reológicas, es decir, en especial formulaciones con una estabilidad inicial, o bien resistencia elevada en estado no endurecido, que conducen entonces a "deslizamiento" reducido, no cumplen frecuentemente estos requisitos en estabilidad a la intemperie.

15 También es sabido que se pueden obtener formulaciones de silicona con resistencia inicial elevada adaptándose la reactividad y favoreciéndose un endurecimiento muy rápido y/o elevándose en gran medida la viscosidad de la mezcla. En ambos casos es desfavorable la elaborabilidad deficiente, o bien dificultada.

20 El documento US-A-4563498 describe formulaciones de un componente que contienen una determinada proporción de carga de refuerzo y carga de extensión y se endurecen para dar elastómeros con módulo reducido. Por el documento GB-A-2306491 son conocidas formulaciones de silicona que contienen sílice como carga y siguen siendo pulverizables, y poseen simultáneamente propiedades mecánicas mejoradas. El documento WO-A-2012/041952 describe formulaciones de silicona de dos componentes, que conducen a viscosidad elevada tras mezclado de los componentes, pudiendo contener la formulación sílice pirógena hidrófoba como carga.

25 El documento US-A-6235832 y el documento US-A-5840794 están orientados a formulaciones de silicona de un componente, que obtienen una estabilidad verde mejorada. El documento DE-A-102004005221 describe mezclas de silicona-ácido silícico con límite de fluidez reducido, en los que se emplea ácido silícico pirógeno como carga.

No es conocida ninguna formulación de silicona que reúna excelente resistencia inicial, medida como "deslizamiento" reducido, con buena elaborabilidad, medida como límite de elasticidad reducido, con excelente resistencia a la intemperie.

Descripción de la invención

30 Era tarea de la presente invención poner a disposición una formulación de silicona, y en especial una formulación de silicona que se endureciera por humedad, que alcanzara una estabilidad verde con límite de elasticidad reducido, y que poseyera propiedades mecánicas especialmente estables a la intemperie.

35 Sorprendentemente se descubrió que estas propiedades se pueden conseguir con una formulación de silicona si se emplean cargas con un tamaño medio de partícula menor o igual a 0,1 μm y cargas con un tamaño medio de partícula mayor que 0,1 μm a menor que 10 μm en combinación en la formulación.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una formulación de silicona de uno o dos componentes, que comprende

- a) al menos un poli(diorganosiloxano), como se define en la reivindicación 1,
- b) al menos una primera carga con un tamaño medio de partícula D50 menor o igual a 0,1 μm ,
- 40 c) al menos una segunda carga con un tamaño medio de partícula D50 en el intervalo de más de 0,1 μm a 10 μm , y
- d) al menos un reticulante para el poli(diorganosiloxano), así como
- e) en caso dado al menos un catalizador de condensación y/o

f) en caso dado al menos un aditivo seleccionado a partir del grupo por plastificantes, agentes auxiliares reológicos, agentes espesantes, agentes adhesivos, catalizadores, aceleradores, agentes desecantes, sustancias perfumantes, pigmentos, biocidas, estabilizadores y agentes tensioactivos,

5 estando contenidos los componentes en la formulación de silicona de un componente en un componente, y en la formulación de silicona de dos componentes distribuidos en dos componentes A y B, y situándose la proporción ponderal de una carga respecto a la segunda carga en el intervalo de 10:1 a 2:1.

10 En este caso, los nombres de sustancias que comienzan con "poli", que comprenden formalmente dos o más de los grupos funcionales que se presentan en su nombre por molécula. Un poliol es, por ejemplo, un compuesto con dos o más grupos hidroxilo. En este caso, el concepto "polímero" comprende por una parte un colectivo de macromoléculas homogéneas desde el punto de vista químico, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una poli-reacción (polimerización, poliadición, policondensación) de uno o varios monómeros. Por otra parte, el concepto comprende también derivados de tal colectivo de macromoléculas a partir de polirreacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneas desde el punto de vista químico o no homogéneas desde el punto de vista químico. Además, el concepto también comprende los denominados prepolímeros, es decir, aductos previos oligómeros reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la estructura de macromoléculas.

15 En este caso, se entiende por "heteropoliéter" polímeros con una estructura análoga a poliéter, que contienen parcial o completamente heteroátomos, como por ejemplo S, en lugar de los átomos de oxígeno de éter.

20 En este caso, se entiende por "peso molecular" la media numérica de peso molecular (M_n).

Se entiende por "temperatura ambiente" una temperatura de 23°C.

Si no se indica lo contrario, los datos ponderales se refieren a la formulación total, es decir, en una formulación de dos componentes al peso total de los componentes A y B.

25 En el caso de la formulación de silicona según la invención se trata de una formulación de silicona de uno o dos componentes, que es apropiada, por ejemplo, como pegamento o masa de sellado. El especialista está perfectamente familiarizado con tales formulaciones de uno o dos componentes.

En el caso de la formulación de un componente se presenta solo un componente, es decir, todos los componentes de la formulación están contenidos en este componente, y se presentan como mezcla en el mismo.

30 Una formulación de silicona de dos componentes está constituida por un kit de dos componentes A y B aislados. Los diversos componentes de la formulación están divididos en estos dos componentes, es decir, los integrantes están contenidos en el componente A y/o en el componente B. En este caso, un integrante está contenido generalmente solo en uno de ambos componentes. No obstante, en este caso también es posible que estén contenidos uno o varios integrantes en ambos componentes A y B. Ambos componentes A y B de la formulación de dos componentes se mezclan entre sí en una proporción apropiada antes de la aplicación.

35 Las formulaciones de silicona de uno o dos componentes según la invención son preferentemente formulaciones de silicona fluidas, refiriéndose esto, en el caso de formulaciones de dos componentes, a la mezcla que se obtiene tras la reunión de ambos componentes. Naturalmente, esto se refiere al estado en la empleo, es decir, en el caso de aplicación sobre un sustrato o en el caso de relleno de un espacio intermedio. En el subsiguiente endurecimiento se efectúa entonces una solidificación del sistema. Las formulaciones de silicona de uno o dos componentes según la invención, preferentemente las formulaciones de silicona fluidas, son además formulaciones de silicona, preferentemente que se endurecen por humedad. En el caso de las formulaciones de silicona se puede tratar de cauchos de silicona, o bien elastómeros de silicona.

45 En el caso de la formulación de silicona de uno o dos componentes se trata especialmente de una formulación de silicona que se endurece en frío, que se denomina habitualmente formulación de silicona RTV (RTV = "room temperature vulcanizing"; que vulcaniza a temperatura ambiente). En este caso se puede tratar de una formulación de silicona de un componente, que se denomina también silicona RTV-1, o bien caucho de silicona RTV-1. Estas son generalmente formulaciones que se endurecen por humedad. Alternativamente se trata de una formulación de silicona de dos componentes (silicona RTV-2, o bien caucho de silicona RTV-2). Cauchos de silicona RVT-1 y RTV-2 se emplean en gran extensión como pegamentos o masas de sellado.

50 Es preferente una formulación de silicona de dos componentes.

A continuación se explican los componentes de la formulación de silicona de uno o dos componentes.

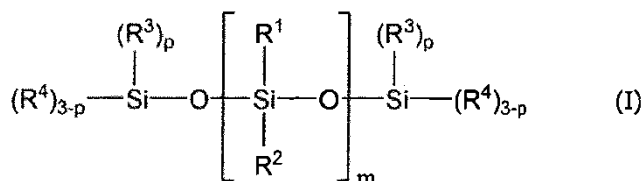
La formulación de silicona comprende uno o varios poli(diorganosiloxanos) reticulables (componente a). La reticulación se puede efectuar a través de grupos terminales reactivos, o mediante grupos de los poli(diorganosiloxanos) transformables en grupos reactivos. Se pueden emplear todos los poli(diorganosiloxanos) habituales. Tales poli(diorganosiloxanos) son convenientemente conocidos, por ejemplo, para la producción de pegamentos o masas de sellado, como caucho de silicona RTV, y se encuentran disponibles en el comercio.

En el caso del poli(diorganosiloxano) se puede tratar preferentemente de un poli(diorganosiloxano) con grupos hidroxilo terminales y/o de un poli(diorganosiloxano) con grupos terminales alcoxisililo. Poli(diorganosiloxanos) terminados en grupos hidroxilo son conocidos y accesibles comercialmente. También la producción de tales poli(diorganosiloxanos) se efectúa de modo conocido. Ésta se describe, a modo de ejemplo, en el documento US 4,962,152.

El poli(diorganosiloxano) es preferentemente un poli(dialquilsiloxano), presentando los restos alquilo preferentemente 1 a 5, de modo más preferente 1 a 3 átomos de carbono, y siendo éstos grupos metilo de modo especialmente preferente.

La viscosidad de los poli(diorganosiloxanos) empleados puede variar en amplios intervalos. El poli(diorganosiloxano) o los poli(diorganosiloxanos) empleados presentan a una temperatura de 23°C una viscosidad de 10 a 500 000 mPa.s, preferentemente de 5 000 a 350 000 mPa.s, de modo especialmente preferente de 6 000 a 120 000 mPa.s, y en el más preferente de los casos de 10 000 a 80 000 mPa.s. La viscosidad se determina según el método descrito en la parte experimental.

Se emplean uno o varios polidiorganosiloxanos de la fórmula (I)



representando

los restos R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, restos hidrocarburo lineales o ramificados, monovalentes, con 1 a 12 átomos de carbono, que presentan, en caso dado, uno o varios heteroátomos, y en caso dado uno o varios enlaces múltiples C-C y/o en caso dado fracciones, o bien restos cicloalifáticos y/o aromáticos; los restos R^4 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupos hidroxilo o grupos alcoxi, acetoxi y cetoxima, respectivamente con 1 a 13 átomos de carbono, que presentan, en caso dado, uno o varios heteroátomos, y en caso dado uno o varios enlaces múltiples C-C y/o en caso dado fracciones, o bien restos cicloalifáticos y/o aromáticos, representando los restos R^4 preferentemente grupos hidroxilo o grupos alcoxi; el índice p representa un valor de 0, 1 o 2; y seleccionándose el índice m de modo que el poli(diorganosiloxano) a una temperatura de 23°C presente una viscosidad de 10 a 500000 mPa.s.

En el poli(diorganosiloxano) de la fórmula (I), los restos R^1 y R^2 representan preferentemente restos alquilo con 1 a 5, en especial con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente grupos metilo.

Si en el caso del poli(diorganosiloxano) de la fórmula (I) se trata de un poli(diorganosiloxano) terminado en grupos hidroxilo (R^4 = grupo hidroxilo), el índice p representa en especial un valor de 2.

Si en el caso del poli(diorganosiloxano) de la fórmula (I) se trata de un poli(diorganosiloxano) con grupos terminales alcoxi, acetoxi y cetoxima (R^4 = grupo alcoxi, acetoxi o cetoxima), el índice p representa preferentemente un valor de 0 o 1. En estos poli(diorganosiloxanos), R^4 representa preferentemente grupos cetoxima, o de modo especialmente preferente grupos alcoxi. Si se trata de una formulación de silicona de dos componentes, en la que el componente A contiene un poli(diorganosiloxano) con grupos terminales alcoxi, acetoxi o cetoxima, el componente A contiene preferentemente agua de modo adicional.

Grupos alcoxi preferentes son grupos metoxi, etoxi o isopropoxi. Grupos cetoxima preferentes son grupos dialquilmcetoxima, cuyos grupos alquilo presentan 1 a 6 átomos de carbono en cada caso. Ambos grupos alquilo de los grupos dialquilmcetoxima, independientemente entre sí, representan preferentemente grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo o iso-butilo. Son especialmente preferentes aquellos casos en los que un grupo alquilo de la dialquilmcetoxima representa un grupo metilo, y el otro grupo alquilo de la dialquilmcetoxima representa un grupo metilo, etilo o iso-butilo. En el más preferente de los casos, el grupo cetoxima representa un grupo etilmethylcetoxima.

La formulación de silicona de uno o dos componentes contiene además al menos una primera carga con un tamaño medio de partícula menor o igual a 0,1 μm (componente b) y al menos una segunda carga con un tamaño medio de partícula en el intervalo de más de 0,1 μm a 10 μm (componente c).

5 Tanto para la primera, como también para la segunda carga, se pueden emplear una o varias cargas que se pueden diferenciar, independientemente entre sí, en el material y/o el tamaño medio de partícula. La primera y la segunda carga están contenidas preferentemente por completo también en la formulación de silicona de dos componentes. No obstante, ambas cargas también pueden estar contenidas respectivamente en diferentes componentes, o una parte de la primera y/o la segunda carga se encuentra respectivamente en el otro componente, aunque esto no es preferente.

10 La formulación de silicona de uno o dos componentes contiene preferentemente al menos una primera carga con un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria de 5 a 100 nm, preferentemente de 10 a 100 nm, de modo más preferente 10 a 80 nm, en especial de 15 nm a 90 nm, y de modo muy especialmente preferente de 15 nm a 50 nm, y al menos una segunda carga con un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria de más de 0,1 μm a 10 μm , por ejemplo 0,3 μm a 10 μm , preferentemente 0,5 μm a 10 μm , de modo preferente 1 μm a 10 μm , en especial 1 μm a 8 μm , y de modo muy especialmente preferente de 2 μm a 6 μm . En el caso del tamaño medio de partícula se trata del valor D50 de partícula primaria. El valor D50 es el valor de la distribución de tamaños de partícula en el que exactamente un 50 % de las partículas presentes son mayores, y el 50 % de partículas presentes son menores, refiriéndose el valor D50 a la media numérica. Las distribuciones de tamaños de partícula se pueden determinar en este caso por medio de difracción láser según ISO 13320 para partículas mayores o iguales a 0,1 μm , o bien por medio de dispersión de la luz dinámica según ISO 22412 para partículas menores a 0,1 μm . Otro procedimiento de medida para partículas menores que 0,1 μm es la espectroscopía de correlación de fotones según la norma ISO 13321.

25 En la formulación de silicona de uno o dos componentes, la proporción ponderal de cargas con un tamaño medio de partícula D50 menor o igual a 0,1 μm , o bien para la primera carga respecto a cargas con un tamaño medio de partícula D50 mayor que 0,1 μm a menor o igual que 10 μm , o bien para la segunda carga en el intervalo de 10:1 a 2:1, preferentemente en el intervalo de 9:1 a 3:1, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 8:1 a 4:1, siendo igualmente preferentes intervalos de 6,5:1 a 2:1. De este modo se pueden obtener una estabilidad verde mejorada y una estabilidad a la intemperie elevada de la formulación endurecida.

30 Para la primera carga se emplean una o varias, preferentemente varias cargas, en especial dos, tres o más cargas, que presentan un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria menor o igual a 0,1 μm , preferentemente un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria de 5 nm a 100 nm, y de modo más preferente de 10 nm a 80 nm. Para la segunda carga se emplean una o varias cargas, preferentemente una, dos o más cargas, que presentan un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria mayor que 0,1 μm a 10 μm , por ejemplo 0,3 μm a 10 μm , preferentemente 0,5 μm a 10 μm , de modo más preferente 1 μm a 10 μm , en especial 1 μm a 8 μm . En este caso, la proporción ponderal de la primera carga a la segunda carga se sitúa preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:2, de modo aún más preferente 10:1 a 1:1, de modo aún más preferente 10:1 a 2:1, preferentemente en el intervalo de 9:1 a 3:1, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 8:1 a 4:1, siendo igualmente preferentes intervalos de 6,5:1 a 1:1 y 6,5:1 a 2:1.

40 Como materiales para las cargas son apropiadas todas las cargas empleadas habitualmente en la técnica, tanto para la primera carga, como también para la segunda carga. La primera y la segunda carga pueden ser del mismo material, pero habitualmente son de diferentes materiales.

45 Son ejemplos de cargas apropiadas cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonatos, óxidos o hidróxidos metálicos y/o semimetálicos pirógenos y/o precipitados de los mismos, sulfatos, carburos, nitruros, silicatos, vidrio, modificadores de carbono, minerales naturales, ácidos silícicos, tierras de diatomeas o tipos de hollín. Son ejemplos concretos carbonatos de calcio naturales, molturados o precipitados, por ejemplo cretas, que están revestidas, en caso dado, con ácidos grasos, en especial ácido esteárico, caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, tierras de diatomeas, ácidos silícicos, en especial ácidos silícicos altamente dispersos de procesos de pirólisis, hollín, en especial hollín obtenido industrialmente ("negro de carbón"), silicatos, como silicatos de aluminio, silicatos de magnesio-aluminio, silicatos de circonio, harina de cuarzo, harina de cristobalita, tierras diatomeas, mica, 50 óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de circonio, yeso, annalina, sulfato de bario, carburo de boro, nitruro de boro, grafito, fibras de carbono, vidrio o bolas huecas de vidrio.

Como ácido silícico son apropiados también ácidos silícicos hidrófobos, en especial un ácido silícico hidrófobo, pirógeno. Ácidos silícicos hidrófobos apropiados presentan típicamente una superficie BET en el intervalo de 100 a 300 m^2/g . La superficie BET se determina, a modo de ejemplo, según la norma EN ISO 18757. Los ácidos silícicos hidrófobos apropiados se pueden producir, a modo de ejemplo, mediante hidrofobización de ácidos silícicos hidrófilos con organosilanos u organosiloxanos, por ejemplo octametildiclotetrasilano, polidimetilsiloxano, dimetildiclorosilano o hexametildisilazano. Los ácidos silícicos hidrófobos apropiados se encuentran disponibles

comercialmente, a modo de ejemplo, en Evonik Degussa GmbH, Alemania, en Cabot Corporation, USA o en Wacker Chemie AG.

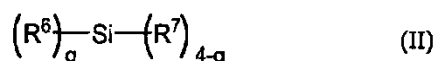
5 Cargas empleadas preferentemente son carbonatos de calcio, en especial cretas naturales o precipitadas, caolines calcinados, hollín, tierras de diatomeas, ácidos silícicos, en especial ácidos silícicos altamente dispersos, dióxido de silicio, dióxidos de titanio, óxidos de aluminio, óxidos de hierro, cargas ignífugas, como hidróxidos o hidratos, en especial hidróxidos o hidratos de aluminio, preferentemente hidróxido de aluminio.

Una cantidad de carga apropiada, incluyendo primera y segunda carga, se sitúa, por ejemplo, en el intervalo de un 10 a un 70 % en peso, en especial un 15 a un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 60 % en peso, y en especial un 41 a un 60 % en peso, referido a la formulación de silicona de uno o dos componentes total.

10 La formulación comprende además uno o varios reticulantes para poli(diorganosiloxanos) (componente d), en cuyo caso se puede tratar de todos los reticulantes conocidos en la técnica a tal efecto.

15 El reticulante se selecciona preferentemente, por ejemplo, a partir de un tetraalcoxisilano, organotriacoxisilano, diorganodialcoxisilano y/u oligo(organoalcoxisilano), tetraquiscetoximosilano, organotriacetoximosilano, diorganobiscetoximosilano y/u oligo(organoacetoximosilano), que, en caso dado, están funcionalizados con uno o varios heteroátomos en el resto organilo, o mezclas de los mismos.

El reticulante para polidiorganosiloxanos es preferentemente un silano de la fórmula (II).



20 El resto R^6 representa, independientemente entre sí, un resto como se ha definido anteriormente para R^3 en el poli(diorganosiloxano) de la fórmula (I). Naturalmente, en este caso R^6 es independiente del significado de R^3 en el poli(diorganosiloxano). El resto R^7 representa, independientemente entre sí, un resto como se ha definido anteriormente como R^4 en el poli(diorganosiloxano) de la fórmula (I). Naturalmente, en este caso R^7 es independiente del significado de R^4 en el poli(diorganosiloxano). Los restos R^7 representan preferentemente grupos alcoxi o cetoxima, como se han descrito anteriormente.

25 Además, el índice q representa un valor de 0 a 4, con la condición de que, si q representa un valor de 3 o 4, al menos $q-2$ restos R^6 presenten respectivamente al menos un grupo reactivo con los grupos hidroxilo, alcoxi, acetoxi o cetoxima del poli(diorganosiloxano). En especial, q representa un valor de 0, 1 o 2, preferentemente un valor de 0 o 1.

30 Son ejemplos de silanos de la fórmula (II) apropiados metiltrimetoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, vinyltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, metiltripropoxisilano, feniltripropoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-*n*-propoxisilano, tetra-*n*-butoxisilano, metiltris(metil-etilcetoximo)silano, feniltris(metil-etilcetoximo)silano, viniltris(metil-etil-cetoximo)silano, metiltris(isobutilcetoximo)silano o tetra(metil-etilcetoximo)silano. Son especialmente preferentes metiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, metiltris(metil-etilcetoximo)silano, viniltris(metil-etilcetoximo)silano y metiltris(isobutilcetoximo)silano. Los cetoximosilanos preferentes son obtenibles comercialmente de diversas maneras, por ejemplo de ABCR GmbH & Co, Alemania, o de Nitrochemie AG, Alemania.

40 Además, los silanos de la fórmula (II) también se pueden presentar ya hidrolizados parcial (una parte de todos los $R^7 = \text{OH}$) o completamente (todos los $R^7 = \text{OH}$). Debido a la reactividad, incrementada en gran medida, de silanos parcial o completamente hidrogenados, puede ser ventajoso su empleo como reticulante. En este caso, para el especialista es sabido que, en el caso de empleo de silanos parcial o completamente hidrolizados, se puede llegar a la formación de siloxanos oligómeros, en especial a dímeros y/o trímeros, que se forman mediante condensación de silanos hidrolizados.

Siloxanos oligómeros especialmente preferentes son, a modo de ejemplo, hexametoxidisiloxano, hexaetoxidisiloxano, hexa-*n*-propoxidisiloxano, hexa-*n*-butoxidisiloxano, octaetoxitrisiloxano, octa-*n*-butoxitrisiloxano y decaetoxitetrasiloxano.

45 Naturalmente, como reticulante para poli(diorganosiloxanos) se puede emplear también cualquier mezcla de los silanos citados anteriormente.

La proporción de reticulante para poli(diorganosiloxanos) asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 15 % en peso, en especial a un 1 hasta un 10 % en peso, preferentemente a un 2 hasta un 6 % en peso, referido a la composición de silicona de uno o dos componentes total.

5 Como componente opcional, la formulación de silicona, en especial la formulación de silicona de dos componentes, puede contener además uno o varios catalizadores de condensación (componente e). Este sirve como catalizador para par la reticulación de polidiorganosiloxanos. Catalizadores de condensación preferentes son compuestos orgánicos y/o complejos de metales o semimetales, en especial de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa, IVb o IIb del sistema periódico de los elementos, como por ejemplo compuestos de Sn, compuestos de Ti, como titanatos, y boratos, o mezclas de los mismos.

10 Compuestos orgánicos de estaño preferentes son compuestos de dialquilestaño, por ejemplo seleccionados a partir de di-2-etilhexoato de dimetilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, dicaprilato de di-n-butilestaño, di-2,2-dimetiloctanoato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-n-butilestaño, diestearato de di-n-butilestaño, dimaleinato de di-n-butilestaño, dioleato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-octilestaño, di-2,2-dimetiloctanoato de di-n-octilestaño, dimaleinato de di-n-octilestaño y dilaurato de di-n-octilestaño.

15 Se denominan titanatos, o bien organotitanatos, compuestos que presentan al menos un ligando unido al átomo de titanio a través de un átomo de oxígeno. En este caso, como ligandos unidos al átomo de titanio a través de un enlace oxígeno-titanio son apropiados aquellos que se seleccionan a partir del grupo constituido por grupo alcoxi, grupo sulfonato, grupo carboxilato, grupo dialquilfosfato, grupo dialquilpirofosfato y grupo acetilacetato. Titanatos preferentes son, a modo de ejemplo, titanato de tetrabutilo o tetraisopropilo. Además, los titanatos apropiados presentan al menos un ligando polidentado, también llamado ligando quelato. El ligando polidentado es en especial un ligando bidentado.

20 Titanatos apropiados se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Tyzor[®] AA, GBA, GBO, AA-75, AA-65, AA-105, DC, BEAT, IBAY de la firma DorfKetal, India.

Naturalmente es posible, e incluso preferente en ciertos casos, emplear mezclas de diversos catalizadores. A modo de ejemplo, es un catalizador preferente una mezcla de un compuesto orgánico de estaño con un titanato.

25 La proporción de catalizador de condensación para la reticulación de poli(diorganosiloxanos) puede variar en amplios intervalos, pero asciende preferentemente, si se emplea, a un 0,001 hasta un 10 % en peso, en especial a un 0,005 hasta un 4 % en peso, preferentemente a un 0,01 hasta un 3 % en peso, referido a la formulación de silicona de uno o dos componentes total.

30 Además, la formulación de silicona de uno o dos componentes puede comprender, en caso dado, uno o varios aditivos (componente f) seleccionados a partir de plastificantes, agentes auxiliares reológicos, agentes espesantes, agentes adhesivos, catalizadores, aceleradores, agentes desecantes, sustancias perfumantes, pigmentos, biocidas, estabilizadores y agentes tensioactivos, pero también agentes auxiliares de elaboración, colorantes, inhibidores, estabilizadores térmicos, antiestáticos, agentes ignífugos, ceras, agentes eluyentes, agentes tixotrópicos y otros aditivos conocidos por el especialista. A tal efecto se pueden emplear todos los aditivos conocidos y habituales en la técnica. En el caso de empleo de tales componentes opcionales es importante procurar que los componentes, que podrían reducir la estabilidad al almacenaje de la composición mediante reacción entre sí o con otras sustancias de contenido, se almacenen por separado.

35 Aditivos apropiados, en especial plastificantes y agentes adhesivos, que pueden estar contenidos en la formulación de silicona, se describen, a modo de ejemplo, en los párrafos [0051] a [0055] de la solicitud de patente US-A1-2010/063190.

40 Como agente espesante se emplean en especial, por ejemplo, polímeros hidrosolubles, o bien hinchables en agua, o agentes espesantes inorgánicos. Son ejemplos de agentes espesantes orgánicos naturales agar-agar, carragenano, tracacanto, goma arábica, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, almidón, dextrina, gelatina o caseína. Son ejemplos de agentes espesantes orgánicos completa o parcialmente sintéticos carboximetilcelulosa, éteres de celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, derivados de ácido poli(met)acrílico, poli(met)acrilatos, éteres de polivinilo, alcohol polivinílico o poliamidas. Los agentes espesantes se emplean en formulaciones de dos componentes en especial en el componente B si el componente A contiene un poli(diorganosiloxano), en el que los restos R⁴ representan grupos alcoxi, acetoxi o cetoxima, en especial si el componente B contiene también agua.

50 La formulación de silicona de uno o dos componentes puede contener, en caso dado, otras sustancias de contenido y aditivos adicionales, como aceites de silicona bloqueados en grupos terminales, por ejemplo con una viscosidad de 10 a 1'000 mPa·s (determinada según el método descrito en la parte experimental), oligosiloxanos aminofuncionalizados, poliaminas, poliéteres, heteropoliéteres y/o polieteraminas. Los aceites de silicona bloqueados en grupos terminales no son apropiados para la reticulación, y pueden estar contenidos en uno o ambos componentes en el caso de formulación de dos componentes. Éstos son apropiados, por ejemplo, para el ajuste de la viscosidad. Tales aceites de silicona bloqueados en grupos terminales corresponden a compuestos de la fórmula

general (I), teniendo R¹, R² y R³, independientemente entre sí, los significados descritos anteriormente, p un valor de 3, y seleccionándose m de modo que se ajuste una viscosidad de 10 a 1'000 mPa·s.

La formulación de silicona, en especial la formulación de silicona de dos componentes, puede comprender, por ejemplo, al menos un aditivo seleccionado a partir de poliamina, poliéter, heteropolíeter y polieteramina. Como aditivo también son apropiados derivados de los citados compuestos. En especial, el aditivo presenta adicionalmente al menos un grupo funcional de la fórmula -XH, representando X O, S o NR⁵ y R⁵ un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal o ramificado, monovalente, con 1 a 20 átomos de carbono. Los aditivos apropiados presentan preferentemente un peso molecular en el intervalo de 100 a 10000 g/mol. El aditivo es preferentemente una poliamina o polieteramina. Las poliaminas apropiadas son en especial polialquilenimina, como polietilenimina o polipropilenimina, o poliamina alcoxilada, como etilendiamina etoxilada y/o propoxilada. Polieteraminas apropiadas son polioxietilenamina, polioxipropilenamina o polioxietilen-polioxipropilenamina. Como polieteraminas son especialmente preferentes polietermonoaminas, polieterdiaminas o polietertriaminas. En el caso de los grupos amino se puede tratar de grupos amino primarios, secundarios o terciarios. En el caso de los grupos amino se trata en especial de grupos amino primarios o secundarios.

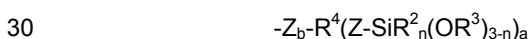
Las polieteraminas apropiadas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine[®] de Huntsman Corporation, USA. Son especialmente apropiadas Jeffamine[®] de las series M, D, ED, DER, T, SD o ST.

La proporción de aditivo descrito anteriormente, si se emplea, asciende, por ejemplo, a un 0,05 hasta un 5 % en peso, en especial a un 0,1 hasta un 3 % en peso, preferentemente a un 0,2 hasta un 1,5 % en peso, referido a la formulación de silicona de uno o dos componentes total.

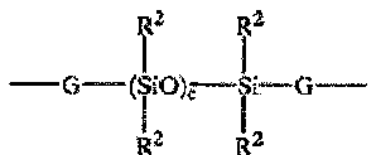
Este aditivo es apropiado, por ejemplo, en formulaciones de silicona de dos componentes, estando contenidas las cargas y el aditivo respectivamente en uno de ambos componentes separados de las composiciones de silicona de dos componentes. En el caso de reunión de ambos componentes, esto puede conducir a un aumento de viscosidad de más de un 100 % frente a la viscosidad de partida del componente más altamente viscoso de la composición de silicona de dos componentes.

Es preferente que la formulación de silicona de uno o dos componentes según la invención no contenga el siguiente polidiorganosiloxano A1):

A1) un polidiorganosiloxano que contiene al menos un grupo terminal de cadena por molécula, que comprende un grupo multialcoxisililo de la siguiente fórmula



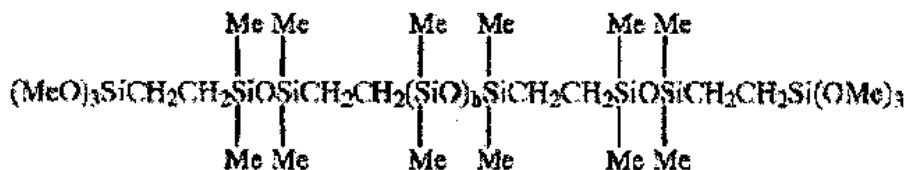
donde R², independientemente entre sí, se selecciona a partir del grupo constituido por un átomo de hidrógeno y grupos hidrocarburo monovalentes que comprenden 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R³ es un grupo alquilo, seleccionado independientemente, que comprende 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, Z se selecciona, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por grupos hidrocarburo divalentes que comprenden aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono y una combinación de grupos hidrocarburo divalentes y segmentos de siloxano, descritos por la fórmula



donde R² es como se define anteriormente, y G es un grupo hidrocarburo divalente, seleccionado independientemente, que comprende aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono, c es un número entero de 1 a aproximadamente 6, x es 0 o 1, e y es 0 o 1, R⁴ se selecciona independientemente a partir del grupo constituido por un átomo de silicio y un grupo siloxano que comprende al menos dos átomos de silicio, y cada Z está unido a un átomo de silicio de R⁴, estando unida la valencia restante de los átomos de silicio de R⁴ a un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo monovalente, que comprende 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o formando enlaces siloxano, n es 0, 1 o 2, a es al menos 2, y b es 0 o 1, con la condición de que, si b es 0, R⁴ está unido al polidiorganosiloxano a través de un enlace de siloxano.

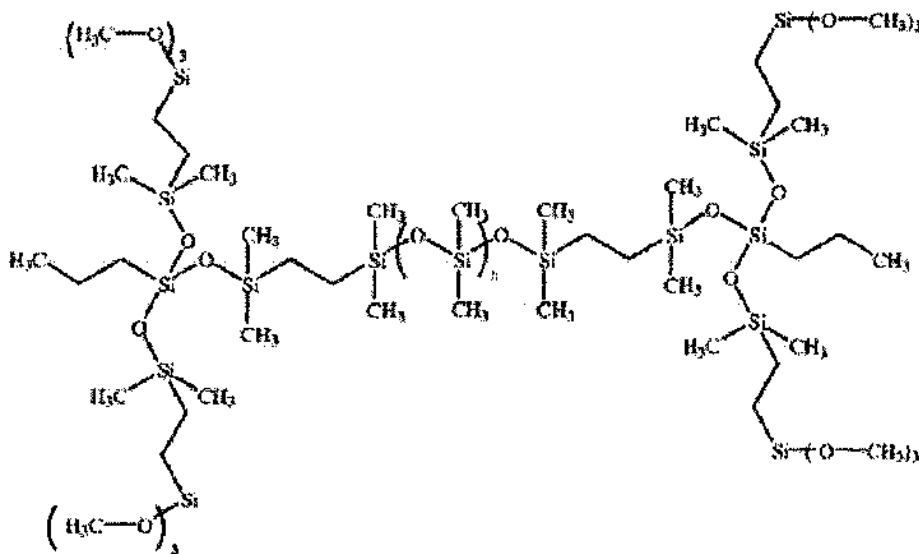
Además es preferente que la formulación de silicona de uno o dos componentes según la invención no contenga el siguiente polímero A2) y/o el siguiente polidimetilsiloxano A3):

A2) un polímero de la fórmula



donde h es al menos 2,

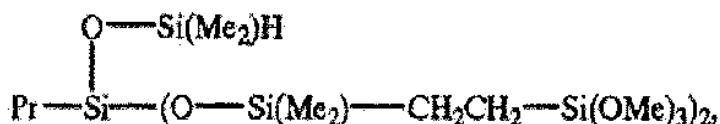
5 A3) un polidimetilsiloxano de la fórmula



donde h es al menos 2.

El polidimetilsiloxano A3) se puede producir según el documento US 6235832 B1 como sigue:

- 10 Se calentaron a 100°C 203 g (0,686 mol) de tris(dimetilsiloxi)-n-propilsilano, producido como se describe en la patente US 5,446,185 y 5000 ppm de una disolución de un complejo de platino-vinilsiloxano que contenía 30 ppm de platino metálico. Después se eliminó el calor y se añadieron gota a gota 150 g (1,01 moles) de viniltrimetoxisilano durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 45 min bajo suficiente agitación para el mantenimiento de una temperatura de bote abierto de aproximadamente 100-105°C. El análisis de la mezcla de reacción mediante
- 15 cromatografía gas-líquido (Hewlett Packard 5890 Series II con un detector de ionización a la llama) mostraba un rendimiento de aproximadamente un 40 % de un compuesto bloqueado terminalmente con multialcoxisililo ("protector terminal A"). La mezcla de reacción se destiló para proporcionar 141 g de protector terminal A con la siguiente fórmula y en ebullición a 155°C a una presión de 0,5 mm de Hg:



- 20 A continuación se mezclaron durante varios minutos a 50°C 400 g de un polidimetilsiloxano bloqueado en posición terminal con vinilo (PDMS) con una viscosidad de 65 Pa.s, medida a 25°C con un reómetro de Brookfield, y que contenía 0,012 moles de vinilo y 294 ppm de una disolución de un complejo de platino-vinilsiloxano que contenía 1,8 ppm de platino metálico. Se eliminó el calor y se añadieron 7,72 g (que contenían 0,012 moles de hidrógeno) de protector terminal A, producido como se describe anteriormente, y se continuó la mezcla 1 hora. La mezcla se ventiló
- 25 en vacío de aproximadamente 50 mm de Hg, y se dejó respirar durante la noche para la reacción. El vinilo en PDMS reaccionó con el SiH en el protector terminal, y no se encontró vinilo restante en el control con FT-IR (Perkin

Elmer 1600 Series). Se formaron polidimetilsiloxanos bloqueados en protección terminal con protector terminal A y con una viscosidad total de aproximadamente 65 Pa.s, medida a 25°C con un reómetro de Brookfield, con la fórmula indicada anteriormente para polidimetilsiloxano A3).

Se describen polidiorganosiloxanos según A1), A2) y A3) en el documento US 6235832 B1.

- 5 Además es conveniente que la formulación de silicona de uno o dos componentes según la invención no contenga el siguiente compuesto B1) y/o la siguiente mezcla de reacción B2):

B1) un di(etilacetoacetato)diisopropoxititanato-quelato,

B2) una mezcla de reacción constituida por una mezcla 2:1 molar de glicidoxipropiltrimetoxisilano y aminopropiltrimetoxisilano.

- 10 Además es preferente que, de las formulaciones de silicona de uno o dos componentes según la invención, se exceptúen aquellas formulaciones que contienen un polidiorganosiloxano seleccionado a partir de un polímero A2) y un polidimetilsiloxano A3), como se describe anteriormente, un compuesto B1) como se describe anteriormente, una mezcla de reacción B2) como se describe anteriormente, y metiltrimetoxisilano.

- 15 Además es preferente que, de las formulaciones de silicona de uno o dos componentes según la invención, se exceptúen las siguientes composiciones, datos en % en peso bajo referencia a las sustancias descritas anteriormente:

Polidimetilsiloxanos que comprenden polímeros A2) con una viscosidad total de aproximadamente 65 Pa.s, medida a 25°C con un reómetro de Brookfield	56%	
Polidimetilsiloxanos A3) bloqueados en posición terminal con protector terminal A con una viscosidad total de aproximadamente 65 Pa.s, medida a 25°C con un reómetro de Brookfield, producidos como se describe anteriormente		56%
Carbonato de calcio precipitado tratado con estearato y con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,075 micrones	35%	35%
Carbonato de calcio molido tratado con estearato y con un tamaño de partícula de aproximadamente 3 micrones	5%	5%
Compuesto B1)	1%	1%
Metiltrimetoxisilano	2,5%	2,5%
Mezcla de reacción B2)	0,5%	0,5%

- 20 En el caso de una formulación de un componente, todos los integrantes están contenidos en un componente como mezcla. En el caso de una formulación de silicona de dos componentes se presentan dos componentes A y B separados, en los que están contenidas respectivamente mezclas de una parte de los componentes. Tales kits de dos componentes son perfectamente conocidos por el especialista. En una forma de realización preferente, los integrantes a), b) y c) se encuentran como mezcla en el primer componente A) y el integrante d), y en caso dado el integrante opcional e) en el segundo componente B. El aditivo o los aditivos opcionales f) están contenidos preferentemente en el componente A, en tanto no se haya indicado lo contrario anteriormente. No obstante, en caso
- 25 dado, en el componente B también pueden estar contenidos, por ejemplo, aditivos, componentes f), como por ejemplo agentes espesantes, los aditivos descritos anteriormente o los aceites de silicona bloqueados en grupos terminales, para controlar la viscosidad.

- 30 Además es ventajoso seleccionar todos los componentes citados, en caso dado presentes en la formulación de silicona de dos componentes, de modo que no se influya negativamente sobre la estabilidad al almacenaje de ambos componentes de la formulación de silicona de dos componentes mediante la presencia de tal componente, es

5 decir, que la composición no se modifique, o no se modifique apenas en sus propiedades, en especial en las propiedades de aplicación y endurecimiento. Esto provoca que las reacciones que conducen al endurecimiento químico de la composición de silicona de dos componentes descrita no se presenten en medida significativa durante el almacenaje. En algunos casos puede ser razonable secar química o físicamente ciertos componentes antes del mezclado en la composición.

El componente A en composiciones de silicona de dos componentes según la invención presenta típicamente una viscosidad en el intervalo de 500 a 5000 Pa·s, en especial 500 a 3000 Pa·s. El componente B presenta típicamente una viscosidad en el intervalo de 1 a 1500 Pa·s, en especial de 10 a 700 Pa·s. La viscosidad se determina según el método descrito en la parte experimental.

10 Tanto la formulación de silicona de un componente, como también el componente A y el componente B de la formulación de silicona de dos componentes, se producen y se almacenan en especial bajo exclusión de humedad. La formulación de un componente, o bien ambos componentes A y B, son estables al almacenaje separados entre sí, es decir, se pueden almacenar en un envase o dispositivo apropiado durante un intervalo de tiempo de varios meses hasta un año y más tiempo, sin que se modifiquen en sus propiedades de aplicación o en sus propiedades
15 tras el endurecimiento en una medida relevante para su empleo. La estabilidad al almacenaje se determina habitualmente a través de la medida de la viscosidad o de la reactividad a lo largo del tiempo.

20 La composición de silicona de uno o dos componentes es apropiada como pegamento, masa de sellado, revestimiento o como masa de colada. Ésta es apropiada en especial para el pegado, la hermetización o el revestimiento de sustratos. Los sustratos apropiados se seleccionan, por ejemplo, a partir del grupo constituido por hormigón, mortero, ladrillos, tejas, cerámica, yeso, piedra natural, como granito o mármol, vidrio, cerámica de vidrio, metal o aleación metálica, como aluminio, acero, metal no ferroso, metal galvanizado, madera, material sintético, como PVC, policarbonato, (met)acrilato de polimetilo, poliéster, resina epoxídica, pintura y esmalte. Los metales o las aleaciones metálicas pueden estar pretratados, por ejemplo mediante anodización o galvanizado.

25 La composición de silicona según la invención es apropiada típicamente como pegamento o masa de sellado, en especial para aplicaciones que requieren una composición con una buena resistencia inicial y un comportamiento de deslizamiento reducido. Las formulaciones de silicona son apropiadas en especial para la construcción de ventanas o fachadas, para el pegado y la hermetización de paneles solares y para el empleo en construcción de automóviles. La formulación de silicona de uno o dos componentes según la invención es apropiada en especial como pegamento elástico para el pegado estructural, en especial en los sectores de fachada, vidrio aislante, construcción de
30 ventanas, automóvil, solar y construcción.

Correspondientemente, la invención se refiere también a un procedimiento para el relleno de un espacio entre dos sustratos, para generar una disposición, que comprende a) la puesta a disposición de una formulación de silicona de uno o dos componentes según la invención, mezclándose entre sí ambos componentes en el caso de una formulación de silicona de dos componentes, o aplicándose a continuación b1) la formulación de silicona de un
35 componente o la formulación de silicona de dos componentes mezclada sobre un primer sustrato, y poniéndose en contacto un segundo sustrato con la formulación de silicona aplicada sobre el primer sustrato, o b2) rellenándose un espacio formado mediante disposición de un primer sustrato y un segundo sustrato con la formulación de silicona de un componente o la formulación de silicona de dos componentes mezclada. A continuación se endurece c) la formulación de silicona aplicada o rellena.

40 En el caso de empleo de una formulación de silicona de un componente, la mezcla se presiona o se retira fácilmente del depósito de almacenamiento, y después se aplica o se rellena. El endurecimiento se efectúa generalmente mediante la humedad en el ambiente. El endurecimiento se efectúa preferentemente a temperatura ambiente, es decir, no es necesario un calentamiento.

45 En el caso de aplicación o relleno de la formulación de silicona de dos componentes, los componentes A y B se mezclan entre sí, por ejemplo mediante agitación, amasado, laminado o similares, pero en especial a través de un mezclador estático. En este caso, los grupos hidroxilo o los grupos hidrolizables del poli(diorganosiloxano) se ponen en contacto con los grupos hidrolizables, o en caso dado ya hidrolizados, del reticulante, mediante lo cual se llega al endurecimiento de la composición mediante reacciones de condensación, que se favorecen, en caso dado, mediante el catalizador de condensación opcional. El contacto de la formulación de silicona con agua, en especial en forma de
50 humedad ambiental, en la aplicación o el relleno, puede favorecer igualmente la reticulación, ya que mediante reacción del agua con grupos hidrolizables se forman grupos silanol más altamente reactivos. El endurecimiento de la composición de silicona de dos componentes se efectúa preferentemente a temperatura ambiente, es decir, no es necesario un calentamiento.

55 En la reticulación de la composición de silicona de uno o dos componentes se forman como productos secundarios de reacción de condensación en especial compuestos que no influyen negativamente sobre la formulación ni sobre el sustrato sobre el que se aplica o se carga la formulación. Del modo más preferente, en el caso de productos secundarios se trata de compuestos que se evaporan fácilmente de la formulación que se reticula, o ya reticulada.

En el procedimiento según la invención, la mezcla del componente A y B se efectúa preferentemente de modo que la proporción ponderal de componente A respecto a componente B asciende a $\geq 1:1$, en especial 3:1 a 15:1, y de modo especialmente preferente de 10:1 a 14:1.

5 La formulación de silicona de un componente o, en el caso de la formulación de silicona de dos componentes, la mezcla de ambos componentes, son preferentemente fluidas antes de, o bien durante la aplicación sobre el primer sustrato, o durante el relleno del espacio formado entre ambos sustratos, y presentan de modo especialmente preferente una viscosidad en el intervalo de 500 a 5000 Pas. La viscosidad se puede determinar según el método indicado en la parte experimental. La formulación de silicona de un componente o, en el caso de la formulación de silicona de dos componentes, la mezcla de ambos componentes, antes de, o bien durante la aplicación sobre el
10 primer sustrato, o antes de, o bien durante el relleno del espacio formado entre ambos sustratos, presentan además preferentemente un límite de elasticidad de menos de 150 Pa, preferentemente menos de 100 Pa, y de modo especialmente preferente menos de 80 Pa. El procedimiento de ensayo correspondiente se describe a continuación en la parte experimental. Es preferente una formulación de silicona RTV que se endurece por humedad, de un componente o de dos componentes, siendo preferente de dos componentes.

15 Tras la aplicación, o bien el relleno, las formulaciones de silicona según la invención presentan una medida elevada de estabilidad verde, y son extraordinariamente estables a la intemperie en estado endurecido. El deslizamiento como medida de la estabilidad verde se sitúa preferentemente en el intervalo de 0 a 2 mm. El descenso de la resistencia a la tracción tras exposición a la intemperie artificial como medida de la estabilidad a la intemperie asciende preferentemente a menos de un 25 % para la formulación endurecida. Los procedimientos de ensayo a tal efecto se explican más detalladamente en la parte experimental.

20 La invención se refiere también a una disposición que comprende una formulación de silicona endurecida a partir de la formulación de silicona de un componente o la mezcla de ambos componentes de la formulación de silicona de dos componentes entre dos sustratos. Esta disposición es obtenible en especial conforme al procedimiento según la invención.

25 Ejemplos

A continuación se enumeran algunos ejemplos que ilustran ulteriormente la invención, pero que no deben limitar el alcance de la invención de ningún modo. En tanto no se indique lo contrario, todas las fracciones y porcentajes se refieren al peso.

Producción de las formulaciones de silicona

30 En el caso de las formulaciones de silicona indicadas en la tabla 1 se trata de formulaciones de 2 componentes. Todos los datos cuantitativos se refieren al porcentaje en peso de la formulación total (componente A + B mezclados en proporción 13 : 1 peso/peso). Para la producción del componente A se mezclaron entre sí en un disolventor a temperatura ambiente y se introdujeron con agitación, bajo atmósfera inerte, las cantidades indicadas de poli(diorganosiloxano) terminado en OH, $\frac{1}{2}$ de la cantidad indicada de poli(diorganosiloxano) bloqueado en grupos
35 terminales, y la cantidad indicada de cargas, hasta que se obtuvo una pasta homogénea macroscópicamente. Para la producción del componente B se mezclaron entre sí en un disolventor a temperatura ambiente, bajo atmósfera inerte, y se introdujeron con agitación $\frac{1}{2}$ de la cantidad indicada de poli(diorganosiloxano) bloqueado en grupos terminales, la cantidad indicada de trialcóxisilano funcional, y la cantidad indicada de compuesto de Sn, hasta que se obtuvo una pasta homogénea macroscópicamente. No se llevó a cabo una mezcla solo con cargas finas, ya que
40 tales mezclas son elaborables solo con dificultad.

Los componentes A y B se envasaron por separado en cartuchos directamente tras el mezclado, se almacenaron bajo cierre hermético al aire, y se mezclaron entre sí en un disolventor bajo vacío directamente antes de la aplicación en proporción ponderal A:B = 13:1, hasta que se obtuvo una pasta homogénea macroscópicamente.

Producción de cuerpos de ensayo y descripción de los métodos de ensayo

45 Resistencia a la tracción tras almacenaje y tras almacenaje bajo tratamiento UV

El método para la determinación de la resistencia a la tracción, así como la producción de los cuerpos de ensayo requeridos a tal efecto, se describe en EOTA-ETAG 2 de Enero de 2002. Para el ensayo de tracción se midió en cuerpos de ensayo de dimensiones 12 x 12 x 50 mm bajo empleo de aluminio anodizado y vidrio flotado como sustrato. Se trató previamente aluminio con Sika Aktivator® C-205 y vidrio flotado con Sika® Cleaner P (disponibles
50 respectivamente en Sika Schweiz AG). Uno de cada tres cuerpos de ensayo se almacenó durante 1 día a 23°C/50% de humedad relativa, se desmoldeó y se almacenó durante otros 6 días a 23°C/50% de humedad relativa, y a continuación se sometió a ensayo, se almacenaron otros tres cuerpos de ensayo, adicionalmente tras el almacenaje descrito, durante 21 días en un dispositivo de ensayo solar tipo XLS de la firma Atlas a 55°C, en baño de agua, y se

irradiaron con luz de longitud de onda 300-800 nm, con una potencia de 550 W/m². El control de la resistencia a la tracción se llevó a cabo en todos los casos a 23°C y un 50 % de humedad relativa.

Viscosidad y límite de elasticidad

5 Si no se indica lo contrario, la viscosidad se determinó en ajuste a la norma DIN 53018. La medida de la viscosidad se efectuó por medio de viscosímetro cono-placa Physica MCR101 de la firma Anton Paar, Austria, tipo cono CP 25-1, temperatura 23°C. Los valores de viscosidad indicados para poli(diorganosiloxanos) y aceites de silicona bloqueados en grupos terminales se refieren en este caso a una tasa de cizallamiento de 0,5 s⁻¹. Los valores indicados para el componente A, el componente B y para la mezcla de componentes A y B se determinaron a una tasa de cizallamiento de 0,89 s⁻¹.

10 Los valores indicados en la tabla 1 para viscosidad y límite de elasticidad se refieren a la mezcla de A y B. Para la medida se aplicaron las muestras de respectivos componentes A y B de la formulación de silicona de dos componentes directamente tras mezclado, sin aditivos o pasos de elaboración ulteriores.

15 El límite de elasticidad se determinó a 23°C/50% de humedad relativa en un reómetro tipo Physica MCR101 de la firma Anton Paar, bajo empleo de un sistema cono-placa. A tal efecto se llevó a cabo un ensayo de oscilación con una frecuencia de circuito constante $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ y una deformación $\gamma = 0,01$ a 100%, siempre con 6 puntos de medida por decenio. El límite de elasticidad se obtiene como tensión de corte al comienzo del descenso de la curva de módulo de almacenaje.

Deslizamiento

20 La medida de deslizamiento se efectuó a 23°C/ 50% de humedad relativa. A tal efecto se aplicaron cordones de dimensiones 70 x 12 x 5 mm (L x B x H) sobre un nervio de aluminio anodizado. El nervio de aluminio se aplicó verticalmente sobre una placa de vidrio constituida por vidrio flotado y se apretó hasta 3 mm de distancia. El deslizamiento se determinó después de 24 horas como desplazamiento del nervio de aluminio de la posición inicial.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Poli(dimetilsiloxano) terminado en OH*	36,8	39,36	48,4	51,6	48,2	50,1	28,1
Poli(dimetilsiloxano) terminado en trimetilsililo**	9,4	11,3	3,8	3,9	3,6	3,8	11,0
Octiltrimetoxisilano	4,0	1,9	3,5	3,0	3,4	3,5	2,8
Bis-(trietoxisilil)etano		1,8	0,9	1,4	0,9	0,9	
Copolímero de tres bloques EO-PO-EO***							1,4
Etilendiamina funcionalizada con EO-PO****	1,4	1,4	0,4	1,4	0,6	0,4	3,6
Hollín (D50: 56nm, BET: 45m ² /g)	1,1	0,6	1,7	1,7	1,8	1,7	
Sílice pirógeno (D50: 10nm, BET: 100 m ² /g)	0,8	0,9	7,2	5,0	6,6	6,3	
Creta precipitada (D50: 80nm, BET: 17m ² /g)	18	34,9	25,4	18,2	28,5	28,8	
Al(OH) ₃ (D50: 1,3µm, BET: 3.5m ² /g)			4,3	6,8	4,3	4,4	
Creta natural (D50: 6µm)	28,0	7,8	4,4	6,8	2,2		53,1
Dicetanoato de dioctil-Sn (21 % en peso de Sn)	0,56	0,04	0,10	0,09	0,06	0,06	0,03
Proporción de cargas finas : gruesas	1:1,4	4,7:1	4:1	1,8:1	5,7:1	8,4:1	
Deslizamiento [mm]	3	0	0	4	0,3	0	d.
Límite de elasticidad [Pa]	74	72	38	n.d.	n.d.	n.d.	83
Viscosidad [Pa*s]	1'100	1'200	2'100	1700	2'500	2'400	1'550
Resistencia a la tracción (7d) 23/50 [MPa]	1,1	1,04	1,1	1,00	1,18	1,01	0,4

ES 2 636 788 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Resistencia a la tracción (21d 55°C baño de agua, hv) [MPa]	0,6	1,1	1,08	0,74	1,17	1,02	0,2
Modificación de resistencia a la tracción	-45%	+ 6%	+ 2%	-26%	-1%	+1%	-50%

^a Ejemplo no según la invención

Componentes de receta son % w/w y se refieren a la formulación total (A + B en mezcla). d.: desciende; n-d.: no determinado

5

*Viscosidad 20000 mPas

**Viscosidad 100 mPas

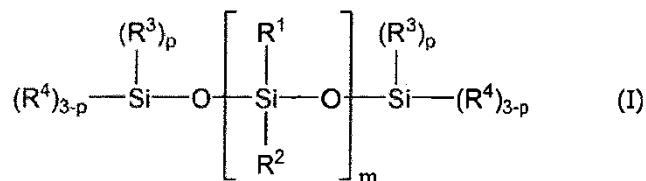
***Viscosidad 200 mPas (50°C, según ISO 53015), punto de fluidez 14°C (según ISO 3016)

**** Viscosidad 500 mPas (20°C, según ISO 53015), punto de opacidad 73-79°C (según DIN 23015)

REIVINDICACIONES

1.- Formulación de silicona de uno o dos componentes, que comprende

a) al menos un poli(diorganosiloxano), que es uno o varios polidiorganosiloxanos de la fórmula (I)



5 representando

los restos R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, restos hidrocarburo lineales o ramificados, monovalentes, con 1 a 12 átomos de carbono, que presentan, en caso dado, uno o varios heteroátomos, y en caso dado uno o varios enlaces múltiples C-C y/o en caso dado fracciones, o bien restos cicloalifáticos y/o aromáticos; los restos R^4 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupos hidroxilo o grupos alcoxi, acetoxi y cetoxima, respectivamente con 1 a 13 átomos de carbono, que presentan, en caso dado, uno o varios heteroátomos, y en caso dado uno o varios enlaces múltiples C-C y/o en caso dado fracciones, o bien restos cicloalifáticos y/o aromáticos, representando los restos R^4 preferentemente grupos hidroxilo o grupos alcoxi; el índice p representa un valor de 0, 1 o 2; y seleccionándose el índice m de modo que el poli(diorganosiloxano) a una temperatura de 23°C presente una viscosidad de 10 a 500000 mPa.s,

15 b) al menos una primera carga con un tamaño medio de partícula D50 menor o igual a a 0,1 μm ,

c) al menos una segunda carga con un tamaño medio de partícula D50 en el intervalo de más de 0,1 μm a 10 μm , y

d) al menos un reticulante para el poli(diorganosiloxano),

20 estando contenidos los componentes en la formulación de silicona de un componente en un componente, y en la formulación de silicona de dos componentes distribuidos en dos componentes A y B, y

situándose la proporción ponderal de una carga a la segunda carga en el intervalo de 10:1 a 2:1.

2.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción ponderal de primera carga respecto a segunda carga se sitúa en el intervalo de 9:1 a 3:1, y preferentemente en el intervalo de 8:1 a 4:1.

25 3.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que el poli(diorganosiloxano), al menos uno, comprende o es al menos un poli(diorganosiloxano) terminado en OH y/o al menos un poli(diorganosiloxano) terminado en alcoxisililo.

30 4.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el poli(diorganosiloxano), al menos uno, presenta una viscosidad en el intervalo de 10 a 500000 mPas, preferentemente en el intervalo de 5000 a 350000mPas, a 23°C.

5.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el reticulante, al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por tetraalcoxisilano, organotri-alcoxisilano, diorganodialcoxisilano y oligo(organoalcoxisilano), tetraquiscetoximosilano, organotriscetoximosilano, diorganobiscetoximosilano y oligo(organoacetoximo-silano), o mezclas de los mismos.

35 6.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además

e) al menos un catalizador de condensación.

7.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además

- f) al menos un aditivo seleccionado a partir del grupo constituido por plastificantes, agentes auxiliares reológicos, agentes espesantes, adhesivos, catalizadores, aceleradores, agentes desecantes, sustancias perfumantes, pigmentos, biocidas, estabilizadores y agentes tensioactivos.
- 5 8.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que se trata de una formulación de silicona de dos componentes, estando contenidos los integrantes a), b) y c), así como, en caso dado, el aditivo o los aditivos opcionales f), en el primer componente A, y el integrante d), y en caso dado el integrante opcional e), en el segundo componente B.
- 10 9.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la formulación comprende además un aditivo seleccionado a partir de aceite de silicona bloqueado en grupos terminales, organotrioxisilano aminofuncionalizado, organotrioxisilano epoxifuncionalizado, organotrioxisilano mercaptofuncionalizado, oligosiloxano aminofuncionalizado, poliamina, poliéter, heteropoliéter y/o polieteramina.
- 15 10.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que se trata de una formulación de silicona RTV.
- 15 11.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que se trata de una formulación de silicona que se endurece por humedad y/o fluida.
- 12.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que para la primera carga se emplean varias cargas.
- 20 13.- Formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que para la primera carga se emplean una o varias cargas, que presentan un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria de 5 a 100 nm, y/o para la segunda carga se emplean una o varias cargas, que presentan un tamaño medio de partícula D50 de partícula primaria de 0,5 µm a 10 µm, preferentemente de 1 µm a 8 µm.
- 25 14.- Empleo de una formulación de silicona de uno o dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 13 como pegamento elástico para el pegado estructural, en especial en los sectores de fachada, vidrio aislante, construcción de ventanas, automóvil, solar y construcción.
- 15.- Procedimiento para el relleno de un espacio entre dos sustratos, para generar una disposición, que comprende
- a) la puesta a disposición de una formulación de silicona según una de las reivindicaciones 1 a 13, mezclándose entre sí ambos componentes en el caso de una formulación de silicona de dos componentes,
- 30 b1) la aplicación de la formulación de silicona de dos componentes o de la formulación de silicona de dos componentes mezclada sobre un primer sustrato, y la puesta en contacto de un segundo sustrato con la formulación de silicona aplicada sobre el primer sustrato, o
- b2) el relleno de un espacio formado mediante disposición de un primer sustrato y un segundo sustrato con la formulación de silicona de un componente, o la formulación de silicona de dos componentes mezclada, y
- 35 c) el endurecimiento de la formulación de silicona.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que la formulación de silicona o, en el caso de la formulación de silicona de dos componentes, la mezcla de ambos componentes, en la aplicación sobre el primer sustrato o en el relleno del espacio formado entre ambos sustratos, presenta una viscosidad en el intervalo de 500 a 5000 Pas a 23°C.
- 40 17.- Procedimiento según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, caracterizado por que la formulación de silicona o, en el caso de la formulación de silicona de dos componentes, la mezcla de ambos componentes, en la aplicación sobre el primer sustrato o en el relleno del espacio formado entre ambos sustratos, presenta un límite de elasticidad de menos de 150 Pa.
- 45 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado por que la formulación de silicona es una formulación de silicona de dos componentes.
- 19.- Disposición que comprende una formulación de silicona endurecida, que rellena un espacio entre dos sustratos, obtenible según un procedimiento de las reivindicaciones 15 a 18.