

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 362**

51 Int. Cl.:

C07F 15/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2007 PCT/EP2007/061328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08049828**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07821692 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2081943**

54 Título: **Composición de silicona elastómera que reticula en caliente, térmicamente estable**

30 Prioridad:

24.10.2006 FR 0609307

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

17.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAINT-JALMES, LAURENT;
STERIN, SÉBASTIEN;
PRUD'HOMME, CHRISTIAN y
GEORGE, CATHERINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 668 362 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de silicona elastómera que reticula en caliente, térmicamente estable

5 La presente invención se refiere a unos elastómeros de siliconas térmicamente estables, así como a las composiciones organopolisiloxánicas que permiten su obtención mediante reacciones de poliadición, policondensación o vulcanización en presencia de peróxido. La invención es muy adecuada particularmente para las composiciones organopolisiloxánicas de tipo vulcanizables en caliente (EVC) en presencia de peróxido. Estos elastómeros encuentran en particular su aplicación en las piezas moldeadas y/o extruidas que necesitan una
10 estabilidad térmica a hasta 250°C. Como ejemplos de aplicación, se pueden citar las juntas térmicas, tales como juntas de horno o fundas para cables e hilos eléctricos.

Las composiciones de organopolisiloxanos generadoras de elastómeros son unas materias disponibles bien conocidas en el comercio. Con respecto a los elastómeros orgánicos, los organopolisiloxanos o siliconas presentan
15 unas propiedades de resistencia térmica superiores. Sin embargo, más allá de 200°C y más particularmente en intervalos de temperaturas comprendidas entre 220 y 250°C, incluso los elastómeros de organopolisiloxano pueden perder sus propiedades elastoméricas y volverse duros y quebradizos después de un cierto tiempo de exposición.

Se ha intentado desde hace mucho tiempo mejorar la estabilidad térmica de las siliconas mediante la adición de
20 varios tipos de compuestos a la matriz.

La patente británica GB-A-1 251 305 propone así incorporar al menos un 3% en peso de dióxido de titanio ahumado a la composición elastomérica de base y añade una mejora del comportamiento (compresión y resistencia a la reversión) del elastómero endurecido a temperaturas de 232 y 315°C mantenidas durante 16 y 24 horas
25 respectivamente.

Por ejemplo, la patente francesa FR-A-2 308 664 propone mejorar la estabilidad térmica de las composiciones elastoméricas a base de siloxanos endurecidos incorporando dióxido de titanio (en particular de granulometría comprendida entre 15 y 40 nanómetros) y óxido de cerio y/o hidróxido de cerio. Estos dos aditivos juntos serían más
30 eficaces que el dióxido de titanio solo y permitirán mejorar la resistencia del elastómero endurecido entre 220 y 270°C.

La solicitud de patente europea EP-A-0 595 078 propone como estabilizador térmico un óxido mixto a base de dióxido de titanio que comprende del 1 al 30% en peso de óxido de aluminio o de óxido de silicio, teniendo el óxido mixto una superficie específica BET comprendida entre el 10 y el 150 m²/g. Los óxidos presentan una estabilidad de su superficie específica al calor superior a la de un simple dióxido de titanio P25 (BET 50 m²/g).
35

La solicitud de patente europea EP-A-745 644 describe unas composiciones de organopolisiloxano que, reticulándose, dan lugar a elastómeros transparentes que tienen una estabilidad térmica elevada. Para este efecto,
40 la composición de organopolisiloxano comprende, dispersas dentro de ella, unas partículas organofílicas compuestas de al menos un óxido metálico en forma de nanopartículas policristalinas – formadas preferentemente de cristallitos de 4 a 6 nm – de tamaño de como máximo 50 nm y de superficie específica BET de al menos 250 m²/g, preferentemente comprendida entre 250 y 300 m²/g, y que han sufrido un tratamiento de superficie para volverlos organofílicos, que consiste en injertar unos grupos organosilícicos. No está prevista la coloración de la composición
45 de organopolisiloxano.

Se ha recomendado otra solución por la patente americana US-2 445 567 que propone, a fin de evitar los problemas de gelificación de las composiciones a base de polisiloxanos sustituidos por grupos hidrolizables, la utilización de un estabilizante térmico que es una sal metálica de un ácido carboxílico, seleccionándose el metal entre el hierro, el cobalto, el níquel y el cobre. Entre las sales metálicas de hierro, se citan:
50

- las sales alifáticas saturadas de ácidos grasos, por ejemplo el acetato de hierro, el propionato de hierro, el butirato de hierro, el n-hexanoato de hierro y el 2-etilhexanoato de hierro,

55 - las sales alifáticas o aromáticas de ácido policarboxílico tales como el oxalato de hierro, el succinato de hierro, el adipato de hierro, el maleato de hierro, el ftalato de hierro, etc.

Sin embargo, estos aditivos presentan, para la mayoría de ellos, unos problemas de solubilidad en las composiciones de siliconas.
60

Aunque estas soluciones propuestas presentan, algunas, ventajas nada insignificantes, la industria de las siliconas está siempre a la búsqueda de nuevos aditivos a fin de estabilizar de manera importante los elastómeros de silicona en el caso de altas temperaturas, en particular superiores o iguales a 250°C, mantenidas durante tiempos elevados. Existe por lo tanto la necesidad de mejorar todavía más la estabilidad térmica de estos elastómeros de manera que permita la preservación de sus propiedades elastoméricas, incluso en casos de exposiciones repetidas y/o prolongadas al calor, y encontrar unos aditivos que no presenten problemas de solubilidad en las composiciones de
65

siliconas.

La presente invención tiene por lo tanto como objetivo proporcionar unas composiciones de organopolisiloxanos que, reticulándose, den lugar a unos elastómeros de siliconas térmicamente estables que tengan una estabilidad térmica elevada.

Por elastómero de silicona térmicamente estable, en el sentido de la invención, se entiende en particular un elastómero de silicona que conserva unas propiedades elastoméricas y no se vuelve ni duro ni quebradizo cuando se somete a una temperatura superior a 200°C, en particular comprendida entre 200°C y 275°C, mantenida durante varios días, en particular 3 días. De manera muy preferida, se trata de elastómeros que resisten así a una temperatura superior a 230°C, en particular comprendida entre 230°C y 300°C, mantenida durante más de 3 días o más.

En efecto, de manera muy destacable, los inventores han obtenido, por ejemplo, conforme a la invención, un elastómero que conserva unas propiedades elastoméricas aceptables y que no se vuelve frágil después de un tratamiento de 7 días a 250°C. Dureza, resiliencia, resistencia a la ruptura, alargamiento a la ruptura y módulo al 100% permanecieron dentro de unos límites muy aceptables, es decir dentro de los límites que permiten el uso previsto del elastómero.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición de organopolisiloxano reticulado en elastómero, que da lugar, cuando se reticula, a un elastómero térmicamente estable, que comprende al menos un estabilizante térmico (S) que es un complejo de hierro (III) que tiene por fórmula:

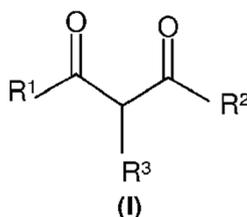


en la que:

- x, y y z representan el número de moles de cada especie con:

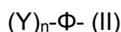
- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x+y+z]=3$,

- el ligando L es un β -dicetonato (A) derivado de una β -dicetona de fórmula (I) siguiente:



en la que:

R^1 es un grupo representado por la fórmula (II) siguiente:



en la que:

- n es un número entero de 0 a 5,

- Φ es un fenilo, y

- cada grupo Y, idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado entre el grupo constituido por una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, un alcoxi, un grupo sililado y un átomo de halógeno;

- el grupo R^2 representa un grupo que tiene la misma definición que R^1 , idéntico o diferente de R^1 , un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado entre el grupo constituido por un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno, un radical aralquilo, un alcoxi y un grupo sililado;

- el grupo R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono eventualmente interrumpido por uno o varios heteroátomos, y

- pudiendo R¹, R² y R³ eventualmente enlazarse entre sí, de dos en dos, por una cadena hidrocarbonada eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos para formar un anillo,

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, son unos carboxilatos.

5 Según un modo de realización preferido, los ligandos B y C, idénticos o diferentes, tienen por fórmula:



10 - en la que R⁴ es un radical orgánico monovalente hidrocarbonado de C₁ - C₄₀, eventualmente sustituido.

Es particularmente ventajoso que los ligandos B y C, idénticos o diferentes, se seleccionen entre el grupo constituido por un carboxilato aromático y un carboxilato de ácido graso saturado de C₁-C₄₀.

15 Entre los carboxilatos de ácido graso saturado de C₁-C₄₀, se pueden citar los aniones de los ácidos correspondientes siguientes:

- ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido laceroico y ácido benzoico.

Otros ejemplos de β-dicetonatos son unos derivados de las β-dicetonas siguientes:

- estearoilbenzoilmetano (o Rhodiastab[®]-50 vendido por la compañía Rhodia, CAS 58446-52-9),

- dibenzoilmetano (o Rhodiastab[®]-83 vendido por la compañía Rhodia, CAS 120-46-7),

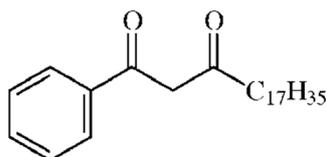
- octanoilbenzoilmetano (o Rhodiastab[®]-92 vendido por la compañía Rhodia, CAS68892-13-7),

- 4-t-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano (CAS 70356-09-1)

- 4,4'-dimetoxi-dibenzoilmetano, y

- 4,4'-di-terc-butil-dibenzoilmetano.

Un modo de realización muy particularmente preferido es cuando el β-dicetonato (A) es un derivado de una β-dicetona estearoilbenzoilmetano de fórmula (II) siguiente



(II)

El estabilizante térmico está presente en unas cantidades variables según la naturaleza de este último. A título de ejemplo, se podrá añadir una cantidad que va de 0,001 a 3 partes en peso por 100 partes de la composición de silicona y preferentemente de 0,01 a 1 partes en peso por 100 partes de la composición de silicona. Se puede añadir puro, en solución en un disolvente orgánico, en un aceite silicona, en una goma de silicona o incluso en una mezcla maestra, es decir una composición de silicona que comprende una goma de silicona y una carga según el tipo de aplicación.

Composiciones de silicona

Las composiciones de poliorganosiloxanos endurecibles consideradas en el ámbito de la presente invención, presentadas en un único o varios envases, (mono- o multicomponentes), contienen, además del estabilizante térmico (S), un constituyente principal formado de uno o varios constituyentes poliorganosiloxanos, un catalizador apropiado y eventualmente uno o varios compuestos seleccionados del grupo formado en particular por: las cargas de refuerzo, los agentes de reticulación, los agentes anti-estructurantes, los agentes de adherencia, los agentes inhibidores del catalizador.

El estabilizante térmico (S) es útil para cualquier composición de poliorganosiloxano destinada a la obtención de un elastómero de silicona, ya sea reticulando a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos (EVC) o bien reticulando en presencia de un catalizador metálico a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de

poliadición (EVC, LSR o RTV de poliadición) por mediante reacciones de policondensación (RTV de policondensación).

5 Las expresiones RTV, LSR, EVC son bien conocidas por el experto en la materia: RTV es la abreviatura de "Room Temperature Vulcanizing"; LSR es la abreviatura de "Liquid Silicone Rubber"; HCR es la abreviatura de "Heat Cured Rubber" y EVC es la abreviatura de "Elastómero Vulcanizable en caliente".

La invención se aplica muy particularmente a las composiciones elastoméricas de organopolisiloxano vulcanizables en caliente que comprenden:

10 - 100 partes de al menos una goma de diorganopolisiloxano A que tiene una viscosidad superior a 1 000 000 mPa.S a 25°C,

15 - de 5 a 150 partes de una carga de refuerzo B,

- de 0,1 a 7 partes de un peróxido orgánico C, y

- eventualmente al menos un compuesto "antiestructurante" F.

20 Tales EVC (elastómero vulcanizable en caliente), denominados EVC con peróxido se describen, por ejemplo, en las patentes US-A-3 142 655, 3 821 140, 3 836 489 y 3 839 266.

Las gomas A son unos productos bien conocidos, comercializados por los fabricantes de siliconas y se pueden fabricar trabajando según las técnicas ya conocidas.

25 Las gomas diorganopolisiloxánicas A de viscosidad superior a 1 000 000 mPa.s a 25°C, preferentemente superior a 2 000 000 mPa.s a 25°C, son unos polímeros lineales, de peso molecular elevado, cuya cadena de diorganopolisiloxano está constituida esencialmente de las unidades de fórmula $R_sSiO_{2/2}$, esta cadena está bloqueada en cada extremo por unas unidades de fórmula $R_sSiO_{1/2}$ y/o el radical de fórmula OR'. R y R' son unos radicales orgánicos, en particular alcoílo. La presencia, a lo largo de la cadena de diorganopolisiloxano, de pequeñas cantidades de unidades diferentes de $R_sSiO_{2/2}$, por ejemplo de fórmula $RSiO_{3/2}$ y/o $SiO_{4/2}$, no está, no obstante, excluida en la proporción de como máximo el 2% con respecto al número de unidades $R_2SiO_{2/2}$. Aunque el significado de los radicales R y R' se explica a continuación con más detalle, se debe precisar que por radical alcoílo se entienden los radicales alcoílos de C₁-C₄ y más especialmente los radicales metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

35 A título de ejemplos concretos de unidades fórmulas $R_2SiO_{2/2}$ y $R_3SiO_{1/2}$ y de radicales de fórmula OR', se pueden citar los de fórmulas: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $CH_3(CH_2=CH)SiO_{2/2}$, $CH_3(C_6H_5)SiO_{2/2}$, $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$, $CH_3(C_2H_5)SiO_{2/2}$, $(CH_3CH_2CH_2)CH_3SiO_{2/2}$, $CH_3(n.C_3H_7)SiO_{2/2}$, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2CH_2=CHSiO_{1/2}$, $(CH_3)(C_6H_5)_2SiO_{1/2}$, $(CH_3)(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $CF_3CH_2CH_2SiO_{1/2}$, -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n.C₃H₇, -O-iso.C₃H₇, -O-n.C₄H₉ y -OCH₂CH₂OCH₃.

45 Las gomas A preferidas son las gomas formadas de una cadena de unidades siloxi de fórmula $R_2SiO_{2/2}$, bloqueados en cada extremo de sus cadenas por una unidad siloxi de fórmula $R_3SiO_{1/2}$ y/o un radical de fórmula OR'; en estas fórmulas, los símbolos R, idénticos o diferentes, representan unos radicales metilo, etilo, n-propilo, fenilo, vinilo y trifluoro-3,3,3-propilo, siendo al menos el 60% en número de estos radicales unos radicales metilo y siendo como máximo el 3% molar de las unidades siloxi unas unidades organovinilsiloxi, el símbolo R' representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoílo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, el radical betametoxi-etilo.

50 En el ámbito de la presente invención, se prefiere utilizar muy particularmente unas gomas de dimetilpolisiloxano viniladas, es decir que comprenden unos radicales vinilo unidos a los átomos de silicio en la cadena y/o en los extremos de la cadena en una cantidad molar en unidad vinilmetsiloxi de como máximo el 1%.

55 Las cargas B, preferentemente las sílices de refuerzo B, se utilizan a razón de 5 a 150 partes, preferentemente de 8 a 100 partes, por 100 partes de gomas de diorganopolisiloxanos A. Se seleccionan entre las sílices de combustión y las sílices de precipitación. Tienen una superficie específica, medida según los métodos BET y CTAB, de al menos 50 m²/g, preferentemente superior a 70 m²/g, una dimensión media de las partículas primarias inferior a 80 nanómetros y una densidad aparente inferior a 200 g/litro.

60 Estas sílices se pueden incorporar tal cual o después de haberse tratado mediante compuestos organosilícicos habitualmente utilizados para este uso. Entre estos compuestos figuran los metilpolisiloxanos tales como el hexametildisiloxano, el octametilciclotetrasiloxano, metilpolisilazanos tales como el hexametildisilazano, el hexametilciclotrisilazano, clorosilanos tales como el dimetildiclorosilano, el trimetilclorosilano, el metilvinildiclorosilano, el dimetilvinilclorosilano, alcóxidos tales como el dimetildimetoxisilano, el dimetilviniletóxidosilano, el trimetilmetoxisilano. Durante este tratamiento, las sílices pueden incrementar su peso inicial hasta un porcentaje del 20%, preferentemente del 18% aproximadamente.

Además de las sílices de refuerzo B, se pueden introducir unas cargas minerales semi-reforzantes o de relleno B. Estas cargas B son más gruesas y tienen un diámetro particular medio superior a 0,1 μm . Estas cargas B se representan más especialmente por el cuarzo triturado, las arcillas calcinadas, las sílices de diatomeas, el carbonato de calcio, los óxidos de hierro, de titanio, de magnesio, de aluminio, el sulfato de zinc y el sulfato de bario. Se introducen a razón de 5 a 120 partes, preferentemente de 10 a 50 partes, por 100 partes de goma A. Estas cargas minerales se pueden utilizar tal cual, es decir no tratadas o tratadas con los compuestos organosilícicos mencionados anteriormente en el caso de sílices reforzantes B.

Los peróxidos orgánicos C se utilizan a razón de 0,1 a 7 partes, preferentemente de 0,2 a 5 partes, por 100 partes de las gomas A. Son bien conocidos por los técnicos y comprenden más especialmente el peróxido de benzoilo, el peróxido de dicloro-2,4-benzoilo, el peróxido de dicumilo, el bis(t-butilperoxi)-2,5 dimetil-2,5 hexano, el perbenzoato de t-butilo, el carbonato de peroxi t-butilo y de isopropilo, el peróxido de di-t-butilo, el bis(t-butilperoxi)-1,1 trimetil-3,3,5 ciclohexano. Estos materiales también se pueden reticular por el Pt (compuestos platínicos) en presencia de organopolisiloxano portador de funciones reactivas de tipo SiH.

Estos diversos peróxidos se descomponen a temperaturas y velocidades a veces diferentes. Se seleccionan en función de las condiciones de endurecimiento exigidas.

Las composiciones según la invención pueden comprender además de 0,1 a 10 partes, preferentemente de 0,3 a 5 partes, de al menos un aceite diorganopolisiloxánico F, de viscosidad de cómo máximo 5000 mPa.s a 25°C formada de una cadena de unidades de fórmula $\text{R}''_2\text{SiO}_{2/2}$ y bloqueada en cada extremo de su cadena por un radical de fórmula OR'; en estas fórmulas, los símbolos R'', idénticos o diferentes, representan unos radicales metilo, fenilo, vinilo, siendo al menos el 40% en número de estos radicales metilo y el símbolo R' tiene el significado dado en A.

El significado de los símbolos R'' y R' se ha explicado anteriormente.

A título de ejemplos concretos de unidades de fórmula $\text{R}''_2\text{SiO}_{2/2}$ y de radicales de fórmula OR', se pueden citar los de fórmulas: $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$, - OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n.C₃H₇, -OCH₂CH₂OCH₃.

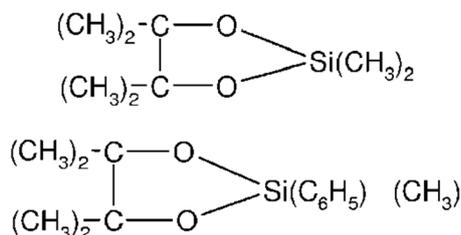
Preferentemente, se utilizan:

- unos aceites de dimetilpolisiloxano bloqueados en cada extremo de su cadena por unos radicales hidroxilo, etoxilo, betametoxietoxilo, de viscosidad de 10 a 200 mPa.s a 25°C;

- unos aceites de metilfenilpolisiloxano, constituidos de unidades $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$, bloqueados en cada extremo de su cadena por unos radicales hidroxilo y/o metoxilo, de viscosidad de 40 a 2000 mPa.s a 25°C.

La utilización de los aceites F tiene por objeto impedir a las composiciones de la invención sufrir una evolución durante el almacenamiento, y más precisamente estructurarse, endurecerse; son, por lo tanto, unos agentes "antiestructurante".

Otros agentes "antiestructurantes" pueden sustituir en totalidad o en parte los aceites F, por ejemplo el difenilsilanol y los silanos de fórmulas:



La preparación de las composiciones conformes a la invención se efectúa con la ayuda de medios mecánicos conocidos, por ejemplo de amasadoras, mezcladoras de cilindros, de mezcladoras de tornillos o amasadoras de artesa. Los diversos constituyentes se incorporan en estos aparatos en un orden que puede ser cualquiera. Sin embargo, se recomienda cargar en primer lugar las gomas A y las sílices reforzantes B, y en último lugar los peróxidos C.

Las composiciones se reticular por calentamiento en el caso de una catálisis con peróxido. La duración del calentamiento varía evidentemente con la temperatura, la presión y la naturaleza de los reticulantes. Es generalmente del orden de varios minutos, a alrededor de 100-180°C.

La invención se aplica por supuesto también a las composiciones elastoméricas vulcanizables en frío o en caliente,

que reticulan por poliadiación o policondensación.

Las composiciones de poliorganosiloxanos, bicomponentes o monocomponentes, que reticulan a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadiación, esencialmente por reacción de grupos hidrogeno-sililados sobre unos grupos alquenoil-sililados, en presencia de un catalizador metálico, generalmente a base de platino, se describen por ejemplo en las patentes US-A-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 y 4 340 709. En el caso de las composiciones que reticulan en caliente mediante reacciones de poliadiación denominadas EVC de poliadiación, el o los constituyentes poliorganosiloxanos portadores de grupos alquenoil-sililados tienen una viscosidad a 25°C superior a 500 000 mPa.s y, preferentemente, comprendida entre 1 millón de mPa.s y 30 millones de mPa.s e incluso más. El o los constituyentes poliorganosiloxanos portadores de grupos hidrogeno-sililados tienen generalmente una viscosidad a 25°C como máximo igual a 10 000 mPa.s y, preferentemente comprendida entre 5 y 1000 mPa.s.

Unos ejemplos de composiciones de poliorganosiloxano son, monocomponentes o bicomponentes, las que reticulan con calor mediante reacciones de poliadiación, denominadas composiciones EVC de poliadiación, que comprenden:

(a') 100 partes en peso de una goma de polidiorganosiloxano que es un homopolímero o copolímero lineal que presenta, de media por molécula, al menos 2 grupos vinilos unidos a unos átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o al final de la cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se seleccionan entre los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos un 60% molar de estos otros radicales (y preferentemente la totalidad de estos otros radicales) unos radicales metilo, y presentando dicha goma una viscosidad superior a 500 000 mPa.s a 25°C y preferentemente de al menos 1 millón de mPa.s;

(b') al menos un poliorganohidrogenosiloxano seleccionado entre los homopolímeros y los copolímeros lineales, cíclicos o en red que presentan, de media por molécula, al menos 2, preferentemente al menos 3 átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio diferentes y cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se seleccionan entre los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos un 60% molar de estos radicales (y preferentemente la totalidad de estos radicales) unos radicales metilo, y que presentan una viscosidad que va de 5 a 1000 mPa.s a 25°C, utilizándose el reactivo (b') en una cantidad tal que la relación molar de las funciones hidruro de (b') sobre los grupos vinilo de (a') está comprendida entre 0,4 y 10 y preferentemente entre 1,1 y 5;

(c') una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador con platino;

(d') de 0,5 a 150 partes en peso, preferentemente de 1 a 100 partes en peso, de cargas silíceas por 100 partes en peso del conjunto de los poliorganosiloxanos (a') + (b').

Si se necesita retrasar la reticulación, se puede añadir a la composición de poliorganosiloxano que reticula mediante unas reacciones de poliadiación, un inhibidor (f') del catalizador con platino. Estos inhibidores son conocidos. Se pueden utilizar en particular las aminas orgánicas, los silazanos, las oximas orgánicas, los diésteres de diácidos carboxílicos, las cetonas acetilénicas y sobretodo, y se trata de los inhibidores preferidos, los alcoholes acetilénicos (véase por ejemplo los documentos FR-A-1 528 464, 2 372 874 y 2 704 553) y los polidiorganosiloxanos cíclicos constituidos esencialmente de unidades (II) en las que Z = vinilo y en las que x = y = 1, eventualmente asociadas a unas unidades (I) en las que n = 2. El inhibidor, cuando se utiliza uno, se emplea a razón de 0,005 a 5 partes en peso, preferentemente 0,01 a 3 partes en peso, por 100 partes de la goma (a').

Estos alcoholes acetílicos, que pertenecen a bloqueantes térmicos de reacción de hidrosililación preferidos, tienen como fórmula:



fórmula en la que,

- R¹ es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

- R² es H o un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

pudiendo formar los radicales R¹, R² y el átomo de carbono situado en la a del triple enlace eventualmente un anillo;

siendo el número total de átomos de carbono contenido en R¹ y R² de al menos 5, preferentemente de 9 a 20.

Dichos alcoholes se seleccionan, preferentemente, entre los que presentan un punto de ebullición superior a 250°C. Se pueden citar a título de ejemplos:

- el etinil-1-ciclohexanol 1;

- el metil-3 dodecín-1 ol-3;

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

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

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

- el metil-3 pentadecin-1 ol-3.

Estos alcoholes α -acetilénicos son productos del comercio.

La preparación de las composiciones de poliorganosiloxanos denominadas EVC de poliadición se efectúa con la ayuda de medios mecánicos conocidos, por ejemplo unos dispositivos equipados de mezcladores de tornillos, mezcladores de cilindros o amasadores de artesa. Los diversos constituyentes se incorporan en estos aparatos en un orden que puede ser cualquiera o que tendrá en cuenta la forma monocomponente o bicomponente deseada para las composiciones.

Las composiciones de poliorganosiloxanos que contienen además el estabilizante térmico (S) pueden ser unas composiciones monocomponentes, es decir proporcionados en un único envase; si la composición se debe almacenar antes de su utilización, puede ser deseable añadir, en el caso de las composiciones EVC de poliadición, una cantidad eficaz de un inhibidor (del cual se ha hablado anteriormente) de la acción catalítica del platino que desaparece mediante calentamiento durante la reticulación de la composición. Estas composiciones que contienen además un aditivo pueden también ser unas composiciones bicomponentes, es decir proporcionadas en dos envases distintos, de los cuales solo uno de ellos comprende el catalizador de reticulación; para la obtención del elastómero, se mezcla el contenido de los dos envases y la reticulación tiene lugar gracias al catalizador. Tales composiciones monocomponentes y bicomponentes son bien conocidas por el experto en la materia.

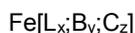
Ejemplos de composiciones de organopolisiloxanos bicomponentes o monocomponentes que reticulan a temperatura ambiente por unas reacciones de policondensación bajo la acción de la humedad, en presencia generalmente de un catalizador metálico, por ejemplo un compuesto de estaño o de titanio, se describen por ejemplo para las composiciones monocomponentes en las patentes US-A-3 065 194, 3 542 901, 3 779 986, 4 417 042, y en la patente FR-A-2 638 752, y para las composiciones bicomponentes en las patentes US-A-3 678 002, 3 888 815, 3 993 729 y 4 064 096.

La composición de policondensación puede también comprender un silano que lleva dos grupos hidrolizables y que sirve de silano alargador. Estos silanos difuncionales son perfectamente conocidos por el experto en la materia.

Las composiciones según la invención son estables al almacenamiento. Son particularmente aptas para el moldeo y la extrusión por moldeo. Se transforman fácilmente, lo que permite realizar unas formas muy variadas.

La presente invención tiene también por objeto un elastómero de organopolisiloxano térmicamente estable susceptible de obtenerse por endurecimiento y/o reticulación de una composición tal como se definirá a continuación o según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

Otro objeto de la invención consiste en un nuevo estabilizante térmico (S) para una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero que es un complejo de hierro (III) que tiene por fórmula:



en la que:

- x, y y z representan el número de moles de cada especie con:

- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x+y+z]=3$,

- el ligando L es un β -dicetonato (A) tal como se ha definido anteriormente o según la reivindicación 1, y

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, son unos carboxilatos.

Preferentemente:

- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x + y + z] = 3$, y

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, se seleccionan entre el grupo constituido por un carboxilato de un ácido graso saturado de C₁-C₄₀ y un carboxilato aromático.

Las β -dicetonas utilizadas para preparar los β -dicetonatos según la invención están disponibles en el comercio o se pueden preparar por ejemplo mediante una reacción de Claisen, tal como se describe en la patente EP 1 129 073, o por reacción de un carbanión de una cetona sobre un éster tal como se describe en las patentes EP-454 623 o US-5.015.623.

La preparación de los estabilizantes térmicos (S) no presenta dificultad particular para el experto en la materia. Por ejemplo, se pueden mezclar las moléculas que constituirán los ligandos A, B y C del estabilizante (S), agua, y después se añade potasa, un disolvente orgánico (por ejemplo tolueno) y una solución de cloruro de hierro hexahidratada. Después de la reacción, extracción y purificación según las técnicas usuales de química, se obtiene un estabilizante (S) según la invención. El experto en la materia variará las proporciones de cada uno de los constituyentes a fin de obtener el complejo deseado.

Otro objeto de la presente invención se refiere a la utilización de un estabilizante térmico (S) según la invención y tal como se ha definido anteriormente para preparar un elastómero térmicamente estable, a partir de una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero.

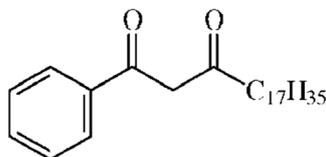
El último objeto de la invención se refiere a un procedimiento para estabilizar térmicamente un elastómero de silicona, caracterizado por que se añade a una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero un estabilizante térmico (S) según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de los estabilizantes térmicos (S) según la invención

Rhodiastab[®]-50 = benzoil estearil metano (abreviatura a continuación "R50")



Ligando A = β -dicetonato derivado de R50.

a) Preparación del estabilizante (S1): Fe [Ligando A]₃ (no reivindicado)

En un reactor de 100 ml provisto de un ancla, una sonda de temperatura y un refrigerante, se cargan 19,5 g de "Rhodiastab[®] 50" (50 mmoles), en una mezcla de 76g de metanol y 85 g de tolueno. El medio de reacción se pone bajo agitación a 60°C y se añaden 6,5 g de solución de potasa acuosa al 49,8% en peso (es decir 58 mmoles de potasa, 1,14 equivalente con respecto a los moles de betadiconona). Después, se añaden 8,05 g de solución de cloruro de hierro hexahidratado al 54,95% en peso en agua (es decir 163 mmoles de hierro). Después de 15 minutos de tiempo de reacción, las fases se separan y la fase orgánica se lava con agua permutada. Los disolventes se eliminan después por destilación al vacío para obtener el producto final (14,54 g, sólido rojo marrón, punto de fusión: 33°C).

b) Preparación del estabilizante (S2): Fe [(Ligando A)₁, (estearato)₁, (octanoato)₁]

En un reactor de 200 ml provisto de un refrigerante, un ancla y una sonda de temperatura, se cargan en pie 4,91 g de ácido esteárico al 50% de pureza (18,1 mmoles), 2,55 g de ácido octanoico (17,7 mmoles) y 6,86 g de "Rhodiastab[®] 50" (17,8 mmoles) y 10,64 g de agua. Se pone bajo agitación a temperatura ambiente y se añade 5,23 g de potasa al 49,6% en peso (46,9 mmoles). Después, se añaden 61,51 g de tolueno y finalmente 9,09 g de solución de cloruro de hierro hexahidratado al 53,32% en peso en agua (es decir 17,9 mmoles de hierro). Después de 15 minutos de reacción, se detiene la agitación y se decanta el medio. Las fases se separan. La fase orgánica se lava (agua permutada + solución de potasa acuosa al 50% en peso) hasta la obtención de un pH neutro. El tolueno se elimina después por destilación al vacío para obtener 11,9 g de producto final (rendimiento = 78%).

c) Preparación de los estabilizantes (S3) complejo hierro (III): Fe [(Ligando A)₁; (benzoato)₁; (octanoato)₁]:

En un reactor de 200 ml provisto de un refrigerante, un ancla y una sonda de temperatura, se cargan en pie 2,58 g de ácido benzoico (21,1 mmoles), 3 g de ácido octanoico (21 mmoles) y 8,26 g de "Rhodiastab[®] 50" (21,4 mmoles) y 29,21 g de agua. Se pone bajo agitación a temperatura ambiente y se añaden 9,38 g de potasa al 49,8% en peso (83,4 mmoles). Después, se añaden 42,72 g de tolueno y finalmente 10,90 g de solución de cloruro de hierro

hexahidratado al 54,95% en peso en agua (es decir 22,2 mmoles de hierro). Después de 15 minutos de reacción, se detiene la agitación y se decanta el medio. Las fases se separan. La fase orgánica se lava con agua permutada. El tolueno se elimina después por destilación al vacío para obtener el producto final (14,52 g, rendimiento = 97%, punto de fusión = 34°C).

Este modo de realización se repite haciendo variar los constituyentes iniciales y se preparan los estabilizantes (S4) y (S5).

Estructura de los complejos de Fe(III): Fe[Ligando A, benzoato, octanoato]

Estabilizantes	Relación molar (mole)		
	Ligando (A)	benzoato	octanoato
(S3)	1	1	1
(S4)	0,110	0,110	2,780
(S5)	0,048	0,048	2,904

Ejemplo 2: Composición de organopolisiloxano vulcanizable en caliente en presencia de peróxido

Se mezclan íntimamente con un amasador:

* 100 partes de un poliorganosiloxano a) que es un poli(dimetil)(metilvinil)-siloxano bloqueado en cada uno de sus extremos por una unidad trimetilsiloxi, que contienen en la cadena 720 ppm de grupos vinilo, que tiene una viscosidad de 20 millones de mPa.s a 25°C;

* 46 partes de sílice de combustión tratada D₄ (octametilciclotetrasiloxano) de superficie específica de 200 m²/g;

* 2,4 partes de un aceite de polidimetilsiloxano bloqueado en sus dos extremos por unas unidades dimetilhidroxisiloxi, que contiene el 9% en peso de hidroxilo OH, de viscosidad 50 mPa.s a 25°C, y

* 1 parte de un agente de acoplamiento, el gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano;

Se obtiene la mezcla de base, que se transfiere sobre un mezclador de cilindro, para incorporar, por 100 partes de esta mezcla anterior, 1,25 partes de peróxido de 2,4-dicloro benzoilo (al 50%) (n° CAS 133-14-2) y según los ensayos x partes en peso de un estabilizante (S4) o (S5) por 100 partes de mezcla.

La composición se moldea después y se reticula a aproximadamente 115°C durante 8 minutos. Los elastómeros obtenidos han sufrido una exposición de 3 días a 250°C y 7 días a esta misma temperatura. Los resultados se indican en la Tabla 1 siguiente, en la que se observa inmediatamente que los EVC estabilizados por los aditivos según la invención Ensayos 1 y 2 resisten a la temperatura y conservan buenas propiedades elastoméricas.

Tabla 1: Resultados

	Estabilizante térmico	Comparativo sin adición de estabilizante térmico	Ensayo 1 Invención	Ensayo 2 Invención
	(S5) (x) en peso	0	0,026	0
	(S4) (x) en peso	0	0	0,026
DSA	Propiedades del elastómero (EVC) al principio	67	67	67
RZ (%)		56	55	55
R/R (Mpa)		11,2	10,8	11
A/R (%)		351	352	347
Módulo al 100% (Mpa)		2,78	2,7	2,8
DSA	Propiedades del elastómero después de 3 días a 250°C	rompible	69	68
Resiliencia			53	53
Resistencia a la ruptura (Mpa)			6,9	7
Alargamiento a la ruptura (%)			245	250
Módulo al 100% (Mpa)			3,23	3,2
DSA	Propiedades del elastómero después de 7 días a 250°C	rompible	73	74
Resiliencia			58	58
Resistencia a la ruptura (Mpa)			6,6	6,6
Alargamiento a la ruptura (%)			197	171
Módulo al 100% (Mpa)			3,8	4,3

Abreviaturas en la tabla 1:

ES 2 668 362 T3

DSA: Dureza SHORE A (norma DIN 53 505).

RZ: Resiliencia (norma DIN 53 512; valor en %).

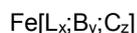
R/R: Resistencia a la ruptura (norma NF-46 002, valor en M.Pa).

A/R: Alargamiento a la ruptura (norma NF-46 002; valor en %).

5

REIVINDICACIONES

1. Composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero, que da lugar, cuando se reticula, a un elastómero térmicamente estable, que comprende al menos un estabilizante térmico (S) que es un complejo de hierro (III) que tiene por fórmula:

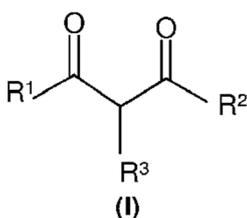


en la que:

- x, y y z representan el número de moles de cada especie con:

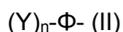
- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x+y+z]=3$,

- el ligando L es un β -dicetonato (A) derivado de una β -dicetona de fórmula (I) siguiente:



en la que:

R^1 es un grupo representado por la fórmula (II) siguiente:



en la que:

- n es un número entero de 0 a 5,

- Φ es un fenilo, y

- cada grupo Y, idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado entre el grupo constituido por una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, un alcoxi, un grupo sililado y un átomo de halógeno;

- el grupo R^2 representa un grupo que tiene la misma definición que R^1 , idéntico o diferente de R^1 , un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado entre el grupo constituido por un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno, un radical aralquilo, un alcoxi y un grupo sililado;

- el grupo R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono eventualmente interrumpido por uno o varios heteroátomos, y

- pudiendo R^1 , R^2 y R^3 eventualmente enlazarse entre sí, de dos en dos, por una cadena hidrocarbonada eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos a fin de formar un anillo,

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, son unos carboxilatos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que los ligandos B y C, idénticos o diferentes, tienen por fórmula:



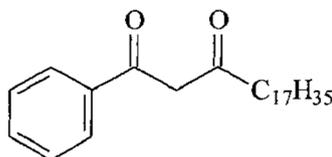
- en la que R^4 es un radical orgánico monovalente hidrocarbonado de C_1 - C_{40} , eventualmente sustituido.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que los ligandos B y C, idénticos o diferentes, se seleccionan entre el grupo constituido por un carboxilato aromático y un carboxilato de ácido graso saturado de C_1 - C_{40} .

4. Composición según la reivindicación 3, en la que los ligandos B y C se seleccionan entre los aniones de los ácidos correspondientes siguientes:

- ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido laceroico y ácido benzoico.

- 5 5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el β -dicetonato (A) se deriva de una β -dicetona estearoilbenzoilmetano de fórmula (II) siguiente:

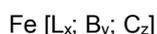


(II)

- 10 6. Elastómero de organopolisiloxano térmicamente estable susceptible de obtenerse por endurecimiento y/o reticulación de una composición tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Estabilizante térmico (S) para una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero que es un complejo de hierro (III) que tiene por fórmula:

15



en la que:

20

- x, y y z representan el número de mol de cada especie con:

- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x + y + z] = 3$,

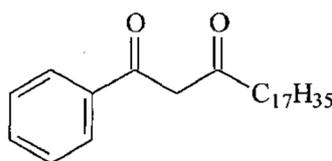
25

- el ligando L es un β -dicetonato (A) tal como se define según la reivindicación 1, y

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, son unos carboxilatos.

30

8. Estabilizante térmico (S) según la reivindicación 7, en el que el β -dicetonato (A) deriva de una β -dicetona estearoilbenzoilmetano de fórmula (II) siguiente:



(II)

9. Estabilizante térmico (S) según la reivindicación 7 en el que

35

- $0 < x \leq 3$, $0 < y \leq (3-x-z)$; $0 \leq z \leq (3-x-y)$ y $[x + y + z] = 3$, y

- los ligandos B y C, idénticos o diferentes, se seleccionan entre el grupo constituido por un carboxilato de un ácido graso saturado de C_1 - C_{40} y un carboxilato aromático.

40

10. Utilización de un estabilizante térmico (S) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, para preparar un elastómero térmicamente estable, a partir de una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero.

45

11. Procedimiento para estabilizar térmicamente un elastómero de silicona, caracterizado por que se añade a una composición de organopolisiloxano reticulable en elastómero un estabilizante térmico (S) tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.