

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 272**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2014 PCT/EP2014/067166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2014 E 14750719 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3039078**

54 Título: **Masas reticulables a base de compuestos de organosilicio y cuerpos moldeados producidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

28.08.2013 DE 102013217221

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

18.07.2018

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**OSTENDORF, DETLEV;
SCHEIM, UWE y
SCHILDBACH, DANIEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 676 272 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

Masas reticulables a base de compuestos de organosilicio y cuerpos moldeados producidos a partir de las mismas.

La invención se refiere a piedras artificiales unidas por polímeros, a un procedimiento para su producción, así como a masas reticulables utilizadas para ello a base de compuestos de organosilicio.

5 Las piedras artificiales consistentes en resinas poliméricas orgánicas reticulables con catalizadores adecuados y cargas tales como, por ejemplo, materiales con contenido en dióxido de silicio (cuarzo, cuarcita, granito, pórfido, arena, silicatos, arcilla, etc.), materiales con contenido en carbonato de calcio (mármol, piedra caliza, dolomita, etc.), materiales con contenido en sulfato de calcio o bario, óxido de aluminio, trihidrato de aluminio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de zinc y carburo de silicio, así como procedimientos para su producción son conocidos desde hace tiempo. Ejemplos de ello se pueden encontrar en el documento US-A 4.643.921, así como en los documentos mencionados en el estado de la técnica, que han de pertenecer asimismo al contenido de divulgación del presente documento.

10 Como base de resina polimérica pasa a emplearse en este caso, p. ej., en la tecnología "Bretonstone[®]", así como Silestone[®], una resina de poliéster reticulable en los radicales en combinación con un disolvente reactivo tal como estireno o metacrilato de metilo o sus mezclas. Para ello, se remite, por ejemplo, a los documentos US-A 4.698.010 y ES-B 2 187 313.

15 Además, existen procedimientos para la producción de piedras artificiales que, en lugar de la resina de poliéster, contienen resinas de metacrilato tal como se describe, por ejemplo, en el documento US-A 2011/0 207 849, debiendo pertenecer los documentos recogidos en este documento con respecto al estado de la técnica asimismo el contenido de divulgación del presente documento para los aglutinantes poliméricos orgánicos mencionados a base de resina de poliéster o bien resinas de metacrilato.

20 El inconveniente de todas soluciones hasta ahora conocidas es que los aglutinantes muestran sólo una estabilidad limitada frente a la radiación UV y frente a la exposición a la intemperie. Esto es visible hacia el exterior dado que - en particular en el caso de tonalidades oscuras - los colores de las piedras artificiales se aclaran de manera notoria y, además de ello, se pierde su brillo. Además, la matriz polimérica no es estable frente al calor, es decir, los polímeros se despolimerizan bajo una intensa decoloración. Además, la matriz polimérica orgánica endurecida, a pesar de los elevados contenidos en cargas, es inflamable y arde con una llama fuertemente desprendedora de hollín.

25 En la bibliografía se describen asimismo masas con cargas a base de organosiloxanos. Así, el documento DD-A 103 252 reivindica un procedimiento para la producción de masas prensadas a base de resinas de silicona en mezcla con organopolisiloxanos lineales. El documento DE-A 2 504 357 describe masas de moldeo de resina de silicona, cuya base de resina susceptible de reticulación se compone de organopolisiloxano con al menos 1,0% en peso de grupos OH unidos a silicio y un diorganopolisiloxano lineal con grupos extremos OH o triorganilsililo. El documento US-A 3.108.985 reivindica fenil-alquilsiloxanos como base de resina. Lo desventajoso de todos es que, a pesar de elevadas temperaturas de endurecimiento, sólo se alcanzan durezas de las probetas relativamente bajas. Además de ello, pasan a emplearse como catalizador compuestos de plomo nocivos para la salud.

30 Además, en el documento DE-A 102 61 917 se producen cuerpos moldeados a base de un material de silicona bicomponente reticulado por adición, que contiene siloxanos de cadena corta terminados en los extremos con vinilo e hidrogenosiloxanos como componentes reticulables y un catalizador de platino. Se describen masas con un contenido en cargas de hasta 75 %. Lo desventajoso es que no se pueden alcanzar elevados grados de carga sin que se empeore la aptitud para el tratamiento y las propiedades mecánicas se reducen muy intensamente.

35 Los documentos EP 2 281 782 A1 y EP 1 726 622 A1 describen masas de silicona con óxido de aluminio como carga conductora del calor.

40 Objeto de la invención son masas (M) reticulables a base de compuestos de organosilicio (A) con una proporción de cargas (B) de al menos 85% en peso, con la condición de que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.

45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados a base compuestos de organosilicio, caracterizado porque las masas (M) reticulables de acuerdo con la invención se conforman y se endurecen.

- 5 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, las masas (M) reticulables a base de compuestos de organosilicio (A), con una proporción de cargas (B) de al menos 85 % en peso, se conforman mediante presión mecánica, eliminándose eventualmente durante la conformación el aire en exceso en la masa, en parte o por completo, mediante la aplicación de una depresión atmosférica al molde, y eventualmente durante y/o después de la conformación se consigue una compactación adicional mediante vibración del molde, y las masas se endurecen durante y/o después de la conformación mediante el aumento de la temperatura.
- 10 En el caso del aire en exceso, que eventualmente se elimina en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se trata preferiblemente de aire incorporado en la masa de manera obligatoria, sin querer, durante la preparación de la mezcla. La eliminación del aire en exceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente, de preferencia a una presión atmosférica menor que 300 mbar, de manera particularmente preferida menor que 100 mbar, en particular menor que 50 mbar.
- 15 La presión mecánica durante la conformación de acuerdo con la invención asciende preferiblemente al menos a 200 kPa, de manera particularmente preferida al menos a 400 kPa, en particular al menos a 600 kPa.
- La conformación de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 20 a 200°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 120°C, en particular a la temperatura ambiente.
- En el caso de que en el procedimiento de acuerdo con la invención tenga lugar una compactación ulterior mediante vibración del molde, lo cual se prefiere, ésta tiene lugar preferiblemente a una frecuencia de vibración de al menos 10 Hz, de manera particularmente preferida de al menos 30 Hz, en particular de al menos 40 Hz.
- 20 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, el endurecimiento de las masas reticulables se lleva a cabo preferiblemente a 20 hasta 200°C, de manera particularmente preferida a 50 hasta 200°C.
- En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, las masas (M) se endurecen durante un espacio de tiempo de preferiblemente 10 a 120 minutos.
- En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, el endurecimiento de las masas (M) tiene lugar preferiblemente ya simultáneamente con la conformación.
- 25 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el endurecimiento de las masas (M) tiene lugar por separado de la conformación, a continuación de la misma.
- Los compuestos de organosilicio (A) empleados de acuerdo con la invención son ya conocidos y pueden prepararse según métodos arbitrarios y hasta ahora conocidos tales como, p. ej., mediante hidrólisis y condensación de mezclas de los correspondientes clorosilanos, alcoxisilanos o clorosilanos parcialmente alcoxilados.
- 30 En el caso de las cargas (B) empleadas de acuerdo con la invención se puede tratar de cargas arbitrarias, hasta ahora conocidas, pudiendo ser éstas de grano grueso o estar finamente divididas.
- En el caso de las cargas (B) empleadas de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de mezclas a base de cargas (B) finamente divididas y de grano grueso.
- 35 Las cargas (B) finamente divididas empleadas de acuerdo con la invención presentan tamaños de grano de preferiblemente 0,02 a 200 µm, de manera particularmente preferida de 0,3 a 100 µm. En el caso de cargas en forma de fibras, la dilatación mayor corresponde al tamaño del grano.
- Las cargas (B) de grano grueso empleadas de acuerdo con la invención presentan tamaños de grano de preferiblemente 0,2 mm a 10 mm, de manera particularmente preferida de 0,2 mm a 5 mm, en particular de 0,2 mm a 3 mm. Como carga (B) de grano grueso se emplea en particular cuarzo.
- 40 El componente (B) empleado de acuerdo con la invención se compone preferiblemente, al menos en un 20 % en peso, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm, de manera particularmente preferida en un 40 a 80 % en peso de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 a 10 mm, en cada caso referido a la cantidad total (B).
- 45 Si como cargas (B) se emplean mezclas a base de cargas finamente divididas y de grano grueso, entonces la relación ponderal de cargas finamente divididas a de grano grueso asciende preferiblemente a 4:1 hasta 1:4, de manera particularmente preferida a 3:2 hasta 1:4.

La distribución del tamaño de granos de partículas > 500 µm se analiza preferiblemente con un tamiz de chorro de aire e200 LS de la razón social ALPINE con tamices de análisis correspondiente a los requisitos según la norma DIN ISO 3310-1. El análisis de la distribución del tamaño de partículas en el intervalo de 0,02 a 500 µm se lleva a cabo preferiblemente con un ANALIZADOR DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS CILAS 1064 de la razón social Cilas.

- 5 Las masas de acuerdo con la invención contienen cargas (B) en cantidades de en total preferiblemente 90 a 99 partes en peso, de manera particularmente preferida de 90 a 96 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de la masa (M) reticulable.

Ejemplos de cargas (B) empleadas de acuerdo con la invención son cargas no reforzadoras, es decir, cargas con una superficie según BET de preferiblemente hasta 50 m²/g, tal como polvo de cuarzo, granulado de cuarzo, polvo de cuarzo fundido, polvo de vidrio de cuarzo, polvo de vidrio, tierra de diatomeas, silicato de calcio, silicato de magnesio, silicato de zirconio, talco, caolín, zeolitas, polvos de óxidos de metales tales como óxidos de aluminio, titanio, zirconio, hierro o zinc o bien sus óxidos mixtos, sulfato de bario, carbonato de calcio, harina de mármol, yeso, nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro de boro, así como cargas reforzadoras, es decir, cargas con una superficie según BET mayor que 50 m²/g, tal como ácido silícico producido de forma pirógena, ácido silícico precipitado, greda precipitada, negro de carbono, tal como negro de carbono de hornos y de acetileno y óxidos mixtos de silicio y aluminio de gran superficie según BET; así como trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio; así como cargas en forma de fibras, tales como wollastonita, montmorillonita, bentonita, así como fibras cortadas y/o molidas de vidrio (fibras cortas de vidrio) o lana mineral. Las cargas mencionadas pueden estar hidrofobizadas, por ejemplo mediante el tratamiento con organosilanos o bien organosiloxanos o con ácido esteárico.

- 10 Preferiblemente, en el caso de las cargas (B) empleadas se trata de trihidróxido de aluminio o de cargas con contenido en silicio inorgánicas, en particular aquellas de fuentes naturales, tales como cuarzo, cristobalita, talco, y cargas con contenido en silicio en forma de fibras de fuentes naturales, tales como montmorillonita y wollastonita, o se trata de productos con contenido en silicio sintéticos tales como ácido silícico pirógeno que puede ser obtenido mediante hidrólisis a la llama de, p. ej., tetraclorosilano en una llama de gas detonante ("sílice ahumada") o cuarzo amorfo que se puede obtener mediante tratamiento posterior térmico de ácido silícico pirógeno ("sílice fundida"), o se trata de cargas con contenido en silicio sintéticas inorgánicas en forma de fibras tales como fibras cortas de vidrio cortadas o molidas.

De manera particularmente preferida, en el caso del componente (B) se trata de cuarzo, cristobalita, fibras cortas de vidrio cortadas o molidas, montmorillonita, wollastonita o talco que eventualmente pueden estar tratadas en la superficie.

- 30 Preferiblemente, en el caso de las masas (M) empleadas en el caso de los procedimientos de acuerdo con la invención o bien en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de aquellas que contienen (A) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio reticulable, (B) 900 a 2400 partes en peso de al menos una carga, (C) catalizadores, (D) iniciadores, (E) aceleradores, (F) inhibidores y (G) otros componentes, con la condición de que la proporción de cargas (B) en la masa (M) ascienda al menos a 85% en peso y que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.

La proporción de los componentes (A) a (G) en la masa (M) de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 95 hasta 100% en peso. En particular, las masas (M) no contienen, aparte de los componentes (A) a (G), otros componentes.

La producción de las masas (M) de acuerdo con la invención puede tener lugar según procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, mediante simple mezcladura mecánica de los distintos componentes (A) a (G) en una secuencia arbitraria. En función de la consistencia y de la viscosidad de la mezcla, el proceso de mezcladura puede tener lugar en laminadores, amasadoras, disolvedores, mezcladores forzados tales como, p. ej., mezcladores de plato, mezcladores de anillo, mezcladores planetarios, mezcladores de tambor, mezcladores de carga de doble árbol o mecanismos agitadores sencillos.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de las masas (M) de acuerdo con la invención mediante mezcladura de los distintos componentes en una secuencia arbitraria.

Preferiblemente, en el caso de la producción de las masas (M) de acuerdo con la invención se disponen primeramente las cargas (B) en un grupo mezclador adecuado y eventualmente se mezclan junto con el componente (G). Después se añaden compuestos de organosilicio (A), así como eventualmente los componentes (C) a (F).

5 En otra forma de realización preferida para la producción de las masas (M) de acuerdo con la invención, se disponen los compuestos de organosilicio (A), a continuación se mezclan con cargas (B) y después se mezclan eventualmente con los componentes (C) a (G).

En el caso de los procedimientos de producción arriba mencionados, los compuestos de organosilicio (A), así como eventualmente los componentes (C) a (F) se emplean en cada caso individualmente o como pre-mezcla (V).

10 En el caso de que en los procedimientos de producción arriba mencionados se empleen diferentes cargas (B) de grano grueso y eventualmente finamente divididas, entonces la secuencia de la adición tiene lugar de manera particularmente preferida de manera correspondiente a la granulación, es decir, se disponen secuencialmente primero las cargas (B) de grano más grueso y luego éstas se mezclan con las cargas (B) más finamente divididas.

La preparación de la mezcla (M) puede tener lugar de forma discontinua, semi-continua o continua.

15 Esta mezcladura puede tener lugar a la temperatura ambiente y a la presión de la atmósfera del entorno, es decir, aproximadamente a 900 a 1100 hPa. En caso de que se desee, esta mezcladura puede tener lugar, sin embargo, también a temperaturas más elevadas, p. ej., a temperaturas en el intervalo de 30 a 150°C. Además, es posible mezclar intermitentemente o de forma continua, a presión reducida, tal como, p. ej., a una presión absoluta de 30 a 500 hPa, con el fin de separar compuestos volátiles y/o aire.

20 Las masas (M) de acuerdo con la invención son, en una forma de realización preferida, mezclas amasables, muy altamente viscosas a la temperatura ambiente, de una consistencia similar a la masilla, pero que pueden hacerse fluidas a una presión mecánica correspondientemente elevada.

Las masas (M) de acuerdo con la invención tienen, en otra forma de realización preferida, la consistencia de arena húmeda. Pueden ser transportadas, p. ej., en cintas transportadoras, y tienen una capacidad de almacenamiento suficiente hasta el tratamiento ulterior.

25 Las masas (M) de acuerdo con la invención pueden conformarse de manera arbitraria mediante presión mecánica a la temperatura del entorno o eventualmente a temperatura elevada.

Se puede dejar que las masas (M) empleadas de acuerdo con la invención se reticulen bajo las mismas condiciones que las masas hasta ahora conocidas a base compuestos de organosilicio.

30 En el caso de los compuestos de organosilicio (A) empleados de acuerdo con la invención se puede tratar de tipos arbitrarios, hasta ahora en principio conocidos, de compuestos de organosilicio, tales como, por ejemplo, compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de condensación, compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de adición, compuestos de organosilicio reticulables por peróxidos, así como compuestos de organosilicio reticulables por radiación.

35 En el caso de los compuestos de organosilicio (A) empleados de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de condensación o de compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de adición.

40 Ejemplos de otros componentes (G) eventualmente empleados son pigmentos, sustancias aromatizantes, inhibidores de la oxidación, agentes para influir sobre las propiedades eléctricas, tales como negro de carbono conductor, agentes ignífugantes, todos los materiales adicionales conocidos hasta ahora en masas reticulables, tales como silanos funcionales, tales como metacrilsilanos, glicidoxisilanos y mercaptosilanos; silicatos, tales como ortosilicato de sodio, disilicato disódico, trisilicato disódico, silicato de potasio, silicato de calcio y silicato de magnesio; agua, también absorbidos, p. ej., a zeolitas, ciclodextrinas o ligada como agua de cristalización en sales tales como sulfato sódico decahidrato, sulfato de aluminio octadecahidrato, sulfato de calcio dihidrato, metasilicato disódico nonahidrato y metasilicato disódico pentahidrato.

45 Ejemplos de pigmentos (G) eventualmente empleados son pigmentos inorgánicos tales como óxidos de hierro (amarillo, negro, rojo), óxido de cromo (III), dióxido de titanio y negro de carbono; colorantes tales como ftalocianinas y compuestos azo; pigmentos de efecto para generar un efecto metálico tal como plaquitas de oro, plata, cobre, aluminio, silicio, mica, eventualmente revestido p. ej., con FeTiO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 o pigmentos cristalinos líquidos para generar un efecto de color gonocromático. Los pigmentos pueden emplearse en forma de polvo dispersado en un

líquido adecuado, preferiblemente en un componente líquido contenido en la mezcla (M). Además, los pigmentos pueden emplearse fijados sobre las cargas de grano grueso, como recubrimiento superficial.

5 En el caso de que las masas (M) de acuerdo con la invención contengan el componente (G), se trata de cantidades de preferiblemente 1 a 30 partes en peso, de manera particularmente preferida 1 a 20 partes en peso, en particular 1 a 10 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes en peso de compuestos de organosilicio (A).

Masas reticulantes mediante reacción de condensación (M-1)

10 En una forma de realización preferida de la presente invención, en el caso de las masas (M) de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de masas (M-1) que contienen compuestos de organosilicio (A1) reticulables mediante reacción de condensación. Compuestos de organosilicio (A1) de este tipo se caracterizan, en general, porque contienen grupos hidroxilo y/u organiloxi unidos a Si, liberándose durante la reticulación agua y/o el alcohol correspondiente.

Preferiblemente, en el caso de las masas (M-1) de acuerdo con la invención se trata de aquellas que se componen esencialmente de
 15 (A-1) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio que presenta grupos condensables,
 (B) 900 a 2400 partes en peso de al menos una carga, eventualmente (C-1) catalizadores de condensación y eventualmente (G) otros componentes,
 con la condición de que la proporción de cargas (B) en la masa (M-1) ascienda al menos a 85 % en peso y de que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.
 20

En el marco de la presente invención, bajo la expresión radicales "condensables" se entienden también aquellos radicales que incluyen también una etapa de hidrólisis eventualmente precedente.

25 En el caso de los compuestos de organosilicio (A-1) reticulados mediante reacción de condensación en las masas (M-1) se puede tratar de todos los compuestos de este tipo conocidos según el estado de la técnica. Preferiblemente, en el caso de (A-1) se trata de organopolisiloxanos que presentan al menos 0,05 % en peso de grupos hidroxilo y 0 a 15 % en peso de grupos alcoxi.

30 Ejemplos del componente (A-1) son polidiorganosiloxanos con 5 a 50 átomos de silicio por molécula esencialmente lineales, obtenibles mediante hidrólisis de diorganildiclorosilanos con un exceso de agua. Otros ejemplos del componente (A-1) son poliorganosiloxanos con 10 a 100 átomos de silicio por molécula en forma de estrella, obtenibles mediante hidrólisis de mezclas de diorganildiclorosilanos con hasta 5 % en moles de organiltriclorosilanos y/o tetraclorosilanos con un exceso de agua.

35 Ejemplos de compuestos de organosilicio (A-1) son polidimetilsiloxanos lineales terminados en OH, con una longitud de cadena media de 5 a 50 unidades siloxi, por ejemplo correspondientes a la fórmula $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{-H}$ y polidimetilsiloxanos en forma de estrella, por ejemplo correspondientes a la fórmula $[\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}]_3\text{SiMe}$ o $[\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}]_4\text{Si}$.

40 Otros ejemplos del componente (A-1) son organiletoxipolisiloxanos con 5 a 25 átomos de silicio por molécula, obtenibles mediante hidrólisis parcial de uno o varios organiltrióxosilanos con agua. Estos compuestos son preferiblemente líquidos. En lugar de organiltrióxosilanos pueden utilizarse también organiltrimetoxisilanos para la producción, pudiendo obtenerse entonces organilmetoxipolisiloxanos. Un ejemplo de un compuesto de este tipo es $(\text{Me}_2\text{SiO}_{3/2})_{0,37} \text{Me} (\text{EtO})\text{SiO}_{2/2})_{0,46} (\text{MeSi} (\text{EtO})_2\text{SiO}_{1/2})_{0,17}$ con $M_w = 2400 \text{ g/mol}$, $M_n = 900 \text{ g/mol}$ y $M_w/M_n = 2,7$.

Otros ejemplos para el componente (A-1) son compuestos con 5 a 25 átomos de silicio por molécula obtenibles mediante hidrólisis parcial de tetrahidroxisilanos o tetrametoxisilano con agua. Un ejemplo de un compuesto de este tipo es $(\text{Si} (\text{OEt})_2\text{O}_{2/2})_{0,42} (\text{Si} (\text{OEt})\text{O}_{3/2})_{0,19} (\text{Si} (\text{OEt})_3\text{O}_{1/2})_{0,39}$ con $M_w = 1000 \text{ g/mol}$, $M_n = 800 \text{ g/mol}$ y $M_w/M_n = 1,2$.

45 Otros ejemplos para el componente (A-1) son organilsilsequioxanos con un promedio de al menos 40 átomos de silicio por molécula, obtenibles mediante hidrólisis de organiletoxiclorosilanos con un exceso de agua. Estos compuestos son preferiblemente sólidos. En lugar de organiletoxiclorosilanos también pueden utilizarse para la producción organilmetoxiclorosilanos. De este modo, se puede obtener, p. ej., un compuesto de la fórmula $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,88} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0,05} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0,06} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0,01}$, con $M_w = 6600 \text{ g/mol}$, $M_n = 2000 \text{ g/mol}$ y $M_w/M_n = 3,3$.

En el caso de los radicales organilo en el componente (A-1) se trata preferiblemente de un radical metilo, etilo, n-propilo, vinilo, 2,4,4-trimetilpentilo, n-octilo, fenilo o hexadecilo.

Otros ejemplos del componente (A-1) son organiltrióxidos u organiltrimetoxisilanos, tales como, p. ej., n-octiltrimetoxisilano, n-octiltrióxido, (2,4,4-trimetilpentil)trimetoxisilano, (2,4,4-trimetilpentil)trióxido, n-hexadeciltrimetoxisilano, n-hexadeciltrióxido, n-nonacosiltrióxido, n-nonacosiltrimetoxisilano, n-triacontiltrimetoxisilano, n-triacontiltrióxido, ciclohexiltrimetoxisilano y ciclohexiltrióxido. Además de ello, pueden emplearse diorganildietoxisilanos o diorganildimetoxisilanos. Ejemplos son n-octilmetildimetoxisilano, n-octilmetildietoxisilano, (2,4,4-trimetilpentil)metildimetoxisilano, (2,4,4-trimetilpentil)metildietoxisilano, n-hexadecilmetildimetoxisilano, n-hexadecilmetildietoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano o (ciclohexil)metildietoxisilano.

Si como pre-mezcla (V-1) se emplea un compuesto de organosilicio (A-1), entonces la pre-mezcla (V-1) tiene preferiblemente una viscosidad dinámica menor que 1000 mPa·s a 80°C.

En el caso del compuesto de organosilicio (A-1) reticulante mediante reacción de condensación se puede tratar de un compuesto de organosilicio individual o de mezclas a base de varios compuestos de organosilicio, tales como, p. ej., siloxanos y reticulantes de silano que presentan grupos condensables.

De manera particularmente preferida, como componente (A-1) se emplea una mezcla a base de una resina de silicona sólida a 20°C con un organosilano y/u organosiloxano líquido a 20°C.

Como catalizadores de condensación (C-1) pueden emplearse todos los catalizadores para reacciones de condensación ya conocidos hasta ahora, es decir, ácidos y bases de Lewis y Brønsted, siendo preferidos ácidos de Lewis con contenido en metales y bases de Brønsted sin contenido en metales.

Ejemplos de catalizadores (C-1) eventualmente empleados son compuestos de diorganoestaño tales como dilaurato de dioctilestaño, neodecanoato de bismuto(III), octoato de estaño(II), silconato de potasio, hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, metanolato de litio, metanolato de sodio, metanolato de potasio, metanolato de magnesio, metanolato de calcio, etanolato de litio, etanolato de sodio, etanolato de potasio, etanolato de magnesio, etanolato de calcio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 3-(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y N,N,N',N'-tetrametilguanidina.

En el caso de que se empleen catalizadores de condensación (C-1), entonces se emplean, en el caso de las bases de Brønsted sin contenido en metales, preferiblemente en cantidades de 0,01 a 0,5 partes en peso y en el caso de los ácidos de Lewis con contenido en metales, en cantidades de 0,5 a 10 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de componente (A-1).

Masas reticulantes mediante reacción de adición (M-2)

En otra forma de realización preferida de la presente invención, en el caso de las masas (M) de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de masas (M-2) que contienen compuestos de organosilicio (A-2) reticulables mediante reacción de adición. Estas masas (M-2) se caracterizan, en general, porque contienen compuestos de organosilicio (A-2) con grupos capacitados para la reacción de hidrosililación, preferiblemente compuestos de organosilicio, que presentan radicales unidos a SiC con enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos, compuestos de organosilicio con átomos de hidrógeno unidos a Si y/o compuestos de organosilicio que presentan tanto radicales unidos a SiC con múltiples enlaces carbono-carbono alifáticos como átomos de hidrógeno unidos a Si.

Preferiblemente, en el caso de las masas (M-2) de acuerdo con la invención se trata de aquellas que se componen esencialmente de

(A-2) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio reticulable, elegido del grupo consistente en compuestos de organosilicio (A-2-1) que presentan radicales unidos a SiC con múltiples enlaces carbono-carbono alifáticos, compuestos de organosilicio (A-2-2) con átomos de hidrógeno unidos a Si y compuestos de organosilicio (A-2-3) que presentan radicales unidos a SiC con múltiples enlaces carbono-carbono alifáticos y átomos de hidrógeno unidos a Si, con una relación molar de Si-H a radicales unidos a SiC con múltiples enlaces carbono-carbono alifáticos de preferiblemente 0,5:1 a 2:1,

(B) 900 a 2400 partes en peso de al menos una carga,

(C-2) la adición de hidrógeno unido a Si a catalizadores fomentadores del múltiple enlace alifático,

eventualmente (F-2) inhibidores y

eventualmente (G-2) otros componentes,

con la condición de que la porción de cargas (B) en la masa (M-2) ascienda al menos a 85% en peso y que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.

5 En el caso de los radicales contenidos en el componente (A-2) con múltiples enlaces carbono-carbono alifáticos se trata preferiblemente de grupos alqueno unidos a SiC, preferiblemente de grupos vinilo o alilo.

10 En particular, en el caso de los compuestos de organosilicio (A-2) se trata de resinas de silicona producibles mediante reacción de los correspondientes clorosilanos disueltos en tolueno, preferiblemente elegidos de metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, fenildiclorosilano, viniltriclorosilano, fenilmetildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, vinilmetildiclorosilano, vinildiclorosilano, dimetilclorosilano, vinildimetilclorosilano, trimetilclorosilano y/o tetraclorosilano, con un defecto de alcohol referido al número de enlaces Si-Cl, disipándose HCl al menos en parte, y subsiguiente reacción con un exceso de agua, referido a la suma de los enlaces Si-Cl y Si-alcoxi y posterior separación de la fase acuosa y orgánica, así como separación del tolueno y del alcohol de la fase orgánica; o de compuestos de silicio preparables mediante reacción de los clorosilanos arriba mencionados solos o en mezcla entre sí con el correspondiente alcohol (alcoholisis) en un exceso estequiométrico y eventualmente agua (hidrólisis, condensación) en un defecto estequiométrico, referido a enlaces Si-Cl originalmente presentes. Como alcohol se emplea preferiblemente metanol o etanol. En el componente (A-2), la relación molar Si-H:Si-alqueno, preferiblemente Si-H:Si-vinilo, asciende preferiblemente a 0,55:1 hasta 1,8:1, de manera particularmente preferida a 0,6:1 hasta 1,5:1, en particular a 0,95:1 hasta 1,05:1. De manera correspondiente los clorosilanos necesarios para la síntesis de las sustancias arriba mencionadas deben elegirse en su relación cuantitativa de manera que se obtengan estas relaciones.

15 Ejemplos de catalizadores (C-2) en las masas (M) reticulables mediante reacción de adición son todos los catalizadores de hidrosililación hasta ahora conocidos, a base de níquel, hierro, platino, rodio, iridio, paladio, rutenio u osmio, preferiblemente un metal del grupo de los metales de platino o un compuesto o un complejo del grupo de los metales de platino tales como, p. ej., platino metálico y finamente dividido, que se puede encontrar sobre soportes, tales como dióxido de silicio, dióxido de aluminio o carbón activo; haluros de platino, p. ej., PtCl₄, H₂PtCl₆x6H₂O, Na₂PtCl₄x4H₂O; complejos de platino-olefina; complejos de platino-vinilsiloxano, tales como platino-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano. Preferiblemente, como catalizador (C-2) se emplea el catalizador de Karstedt conocido desde hace tiempo en la bibliografía (documento US 3 775 452).

25 Las masas (M-2) de acuerdo con la invención contienen catalizadores (C-2) en cantidades de preferiblemente 0,0001 a 0,1000 partes en peso, de manera particularmente preferida 0,0001 a 0,05 partes en peso, en particular 0,0001 a 0,01 partes en peso, en cada caso referido al peso neto del metal en el compuesto, es decir, sin tener en cuenta ligandos, contraiones o similares, y referido a 100 partes en peso de compuesto de organosilicio (A-2).

30 Ejemplos de inhibidores (F-2) eventualmente empleados, que retardan la adición de hidrógeno unido a Si a múltiples enlaces alifáticos, son todos los inhibidores conocidos hasta ahora en las masas reticulables mediante reacción de adición, tales como 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, benzotriazol, dialilformamida, alquiltioureas, monosulfuros y disulfuros de tiuram, metiletacetoxima, compuestos orgánicos y orgánicos de silicio con un punto de ebullición de al menos 25°C a 1013 mbar y al menos un triple enlace alifático, tal como 1-etinilciclohexan-1-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, 3-metil-1-pentin-3-ol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,5-dimetil-1-hexin-3-ol, 3,7-dimetil-1-octin-6-en-3-ol, una mezcla a base de maleato de dialilo y acetato de vinilo, monoéster del ácido maleico e inhibidores tales como el compuesto de la fórmula HC=C-C(CH₃)(OH) - (CH₂)₂-CH=C(CH₃)₂, adquiribles en el comercio bajo el nombre comercial "Dehydrolinalool" de la razón social BASF SE.

35 En el caso de que las masas (M-2) de acuerdo con la invención contengan el componente (F-2), se trata de cantidades de preferiblemente 0,0001 a 1 partes en peso, de manera particularmente 0,0001 a 0,5 partes en peso, en particular 0,0001 a 0,1 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de compuesto de organosilicio (A-2).

40 La adición de agua como componente (G) adicional no se prefiere, ya sea como tal ni unida como agua de cristalización o absorbida o en forma de compuestos disociadores de agua.

45 De manera particularmente preferida, en el caso de las masas (M-2) de acuerdo con la invención se trata esencialmente de (A-2) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio (A-2) reticulable, que se compone de un compuesto de organosilicio (A-2-1) con contenido en grupos Si-vinilo y un compuesto de organosilicio (A-2-2) con contenido en grupos Si-H, en una relación tal que la relación molar de grupos Si-H:Si-vinilo en el componente (A-2) ascienda en total a 0,95:1 hasta 1,05:1,

(B) 900 a 2400 partes en peso de cuarzo de fuentes naturales, en forma de mezcla de una granulación finamente dividida con un tamaño de grano de 0,02 a 200 μm y una granulación toscamente dividida con un tamaño de grano de 0,2 mm a 10 mm y una relación de mezclado, referida al peso de las cargas, de granulación finamente dividida a granulación toscamente dividida de 4:1 a 1:4.

5 (C-2) 0,0001 a 0,005 partes en peso de platino en forma del catalizador de Karstedt,

(F-2) 0,001 a 1 partes en peso de inhibidores elegidos de monosulfuro de tetrametiluram y 1-etinilciclohexan-1-ol y

(G-2) 0,01 a 10 partes en peso de otros componentes.

En otra forma de realización particularmente preferida, en el caso de las masas (M-2) de acuerdo con la invención se trata de aquellas que se componen esencialmente de

10 (A-2) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio (A-2) reticulable, que se compone de un compuesto de organosilicio (A-2-3) con contenido en grupos Si-vinilo y Si-H, así como, eventualmente, de un compuesto de organosilicio (A-2-2) con contenido en grupos Si-H y/o un compuesto de organosilicio (A-2-1) con contenido en grupos Si-vinilo en una relación tal que la relación molar de grupos Si-H:Si-vinilo en el componente (A-2) ascienda en total a 0,95:1 hasta 1,05:1,

15 (B) 900 a 2400 partes en peso de cuarzo de fuentes naturales, en forma de mezcla de una granulación finamente dividida con un tamaño de grano de 0,02 a 200 μm y una granulación toscamente dividida con un tamaño de grano de 0,2 mm a 10 mm y una relación de mezclado, referida al peso de las cargas, de granulación finamente dividida a granulación toscamente dividida de 4:1 a 1:4.

20 (C-2) 0,0001 a 0,005 partes en peso de platino en forma del catalizador de Karstedt,

(F-2) 0,001 a 1 partes en peso de inhibidores elegidos de monosulfuro de tetrametiluram y 1-etinilciclohexan-1-ol y

(G-2) 0,01 a 10 partes en peso de otros componentes.

Masas reticulantes en los radicales (M-3)

25 Si en el caso de la masa (M) de acuerdo con la invención se trate de masas (M-3) que contienen compuestos de organosilicio (A-3) reticulables en los radicales, el componente (A-3) se caracteriza, por lo general, porque contiene grupos alqueno, preferiblemente grupos vinilo o alilo, unidos a Si, insaturados una vez o varias veces, capacitados para la reacción en los radicales, y/o radicales hidrocarbonados unidos a Si, eventualmente sustituidos.

Preferiblemente, en el caso de las masas (M-3) de acuerdo con la invención se trata de aquellas que se componen esencialmente de

30 (A-3) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio reticulable, elegido del grupo consistente en compuestos de organosilicio que presentan radicales fenilo unidos a SiC y/o radicales metilo unidos a SiC y/o radicales vinilo o alilo unidos a SiC, componiéndose los compuestos de organosilicio esencialmente por unidades de organopolisiloxano lineales y/o esencialmente por unidades de organopolisiloxano ramificadas con estructura de resina,

35 (B) 900 a 2400 partes en peso de al menos una carga,

eventualmente (D-3) iniciadores,

eventualmente (E-3) aceleradores y

eventualmente (G-3) otros componentes,

40 con la condición de que la proporción de cargas (B) en la masa (M-3) ascienda al menos a 85 % en peso y de que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.

45 En particular, en el caso de compuestos de organosilicio (A-3) se trata de resinas de silicona preparables mediante reacción de los correspondientes clorosilanos disueltos en tolueno, preferiblemente metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, fenilmetildiclorosilano, dimetildiclorosilano, viniltriclorosilano, vinilmetildiclorosilano, alilmetildiclorosilano, trimetildiclorosilano y/o tetraclorosilano con un defecto en alcohol, referido al número de enlaces Si-Cl, disipándose HCl al menos en parte y subsiguiente reacción con un exceso de agua, referido a la suma de los enlaces Si-Cl y Si-alcoxi, y posterior separación de la fase acuosa y orgánica, así como separación del tolueno y del alcohol de la fase orgánica; o de compuestos de silicio producibles mediante reacción de los clorosilanos arriba mencionados solos o en mezcla entre sí con el correspondiente alcohol (alcoholisis) en un exceso estequiométrico y eventualmente agua (hidrólisis, condensación) en un defecto estequiométrico, referido a enlaces Si-Cl originalmente

50 presentes. Como alcohol se emplea preferiblemente metanol o etanol.

Ejemplos de iniciadores (D-3) eventualmente empleados son todos los iniciadores conocidos hasta ahora en masas reticulables en los radicales, que proporcionan radicales libres.

55 Preferiblemente, en el caso de los iniciadores (D-3) eventualmente empleados se trata de peróxidos tal como peróxido de metiletilcetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de 2,4-pentanodiona, peróxido de acetilacetona, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peroxiacetato de terc.-butilo,

peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dilaurilo; y peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato sódico o bis(4-terc.-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

5 En el caso de que las masas (M-3) de acuerdo con la invención contengan componente (D-3), se trata de cantidades de preferiblemente 0,1 a 5 partes en peso, de manera particularmente preferida de 0,5 a 3 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de compuesto de organosilicio (A-3).

10 Preferiblemente, en el caso de los aceleradores (E-3) eventualmente empleados se trata de octoato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), acetato de cobre(II), cloruro de cobre(I), acetato de manganeso(II)*4 H₂O, bis(2-etilhexanoato) de bario, dimetilnilina, dietilnilina, óxido de vanadio(V), 2,4-pentadienona, N,N-dietilacetoacetamida, dietil-acetoacetamida, dimetilparatoluidina, N,N,4-trimetilnilina y/o sus mezclas que eventualmente están disueltas, p. ej., en xileno y/o gasolina de comprobación o sus mezclas.

En el caso de que las masas (M-3) de acuerdo con la invención contengan componente (E-3), se trata de cantidades de preferiblemente 0,001 a 5 partes en peso, de manera particularmente preferida 0,001 a 1, en particular 0,01 a 1 en cada caso referido a 100 partes en peso de compuesto de organosilicio (A-3).

15 En otra forma de realización, los radicales que son necesarios para un endurecimiento en los radicales de los compuestos de organosilicio (A-3) reticulables en los radicales y contenidos en las masas (M-3), se generan también mediante radiación de electrones. Masas de este tipo no contienen preferiblemente iniciadores (D) ni aceleradores (E).

20 En el caso de los respectivos componentes empleados para la preparación de las masas (M) reticulables de acuerdo con la invención puede tratarse en cada caso de un único tipo de uno de estos componentes, al igual que también de una mezcla a base de al menos dos tipos diferentes de componentes de esta clase.

25 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, la conformación de las masas (M) de acuerdo con la invención puede tener lugar, p. ej., mediante el procedimiento del moldeo por transferencia conocido desde hace tiempo. Para ello, la masa (M) se inyecta, preferiblemente con ayuda de una presión mecánica, en un molde sencillo correspondiente. Preferiblemente, el molde está dividido en dos partes y se cierra durante el proceso de moldeo por transferencia por medio de una prensa hidráulica. Preferiblemente, el molde se precalienta a la temperatura deseada, con lo cual se facilita, por una parte, la fluencia de la masa y, por otra parte, se acelera el endurecimiento. Preferiblemente, al término del proceso de moldeo por transferencia, el molde se mantiene todavía cerrado hasta que los cuerpos moldeados hayan alcanzado una consistencia que permita una retirada libre de deterioro de los cuerpos moldeados. Moldes sencillos para probetas se describen, p. ej., en la norma DIN EN ISO 10724-1: 2002-04.

30 Otro objeto de la presente invención son cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de las masas (M) de acuerdo con la invención o bien preparadas de acuerdo con la invención.

En el caso de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de piedras artificiales.

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención tienen una dureza de preferiblemente al menos 50 Shore D, de manera particularmente preferida de al menos 60 Shore D, en particular de al menos 75 Shore D.

35 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención no muestran, en el caso de la acción de radiación UV, en comparación con cuerpos moldeados habituales a base de resinas orgánicas, todavía modificación del color alguna (decoloración de amarillo de tonalidades claras o aclaramiento de tonalidades oscuras) cuando en el caso de los sistemas habituales ya son visibles claras variaciones.

40 Además, las composiciones de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que se adecuan extraordinariamente para la producción de piedras artificiales.

Las composiciones de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que en el caso del tratamiento no se forman emisiones nocivas para la salud en el entorno tal como se manifiestan habitualmente en el caso de resinas de poliéster empleadas según el estado de la técnica, que están disueltas en estireno.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que es sencillo de realizar.

45 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que presentan una extraordinaria estabilidad frente al calor, de modo que en el caso de una sollicitación térmica elevada de hasta 200°C se manifiesta poca o ninguna decoloración a lo que es el caso en cuerpos moldeados que se producen con resinas de poliéster o de acrilato orgánicas correspondientes al estado actual de la técnica. Además, tampoco después de una sollicitación

térmica prolongada a temperaturas muy elevadas (p. ej., 1 h a 700°C) se mantienen ampliamente las propiedades mecánicas.

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que son estables frente a UV y a la exposición a la intemperie.

- 5 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que permanecen indeformables en el caso de una sollicitación térmica elevada y, por consiguiente, no existe el riesgo del desprendimiento de material caliente y/o sólido quemado y/o líquido.

10 En los ejemplos que se describen más adelante, todos los datos de viscosidad, en la medida en que no se indique de otro modo, se refieren a una temperatura de 25°C. En la medida en que no se indique de otro modo, los siguientes Ejemplos se llevan a cabo a una presión de la atmósfera ambiente, es decir, aproximadamente a 1013 hPa y a la temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 23°C, o bien a una temperatura que se ajusta al añadir los reaccionantes a la temperatura ambiente sin calentamiento o enfriamiento adicional, así como a una humedad relativa del aire de aproximadamente 50 %. Además de ello, todos los datos partes y porcentajes se refieren, en la medida en que no se indique de otro modo al peso.

15 En la presente invención los materiales se caracterizan mediante la indicación de datos que se obtienen preferiblemente mediante analítica instrumental. Las mediciones en las que se fundamentan se llevan a cabo siguiendo normas accesibles al público o según procedimientos especialmente desarrollados. Con el fin de garantizar la claridad de la enseñanza proporcionada, se indican aquí los métodos utilizados:

Viscosidad

20 En los siguientes Ejemplos, la viscosidad dinámica de los compuestos de organosilicio se mide según la norma DIN 53019. En este caso, se prefirió proceder como sigue: la viscosidad se mide, en la medida en que no se indique de otro modo, a 25°C mediante un reómetro de rotación "Physica MCR 300" de la razón social Anton Paar. En este caso, para viscosidades de 10 a 200 mPa·s se utiliza un sistema de medición de cilindro coaxial CC 27) con una ranura de medición del anillo de 1,13 mm y para viscosidades mayores que 200 mPa·s, un sistema de medición de cono-placa (Sistema Searle con cono de medición CP 50-1). La velocidad de cizallamiento se adapta a la viscosidad del polímero (1 a 99 mPa·s a 100 s⁻¹; 100 a 999 mPa·s a 200 s⁻¹; 1000 a 2999 mPa·s a 120 s⁻¹; 3000 a 4999 mPa·s a 80 s⁻¹; 5000 a 9999 mPa·s a 62 s⁻¹; 10000 a 12499 mPa·s a 50 s⁻¹; 12500 a 15999 mPa·s a 38,5 s⁻¹; 16000 a 19999 mPa·s a 33 s⁻¹; 20000 a 24999 mPa·s a 25 s⁻¹; 25000 a 29999 mPa·s a 20 s⁻¹; 30000 a 39999 mPa·s a 17 s⁻¹; 40000 a 59999 mPa·s a 10 s⁻¹; 60000 a 149999 mPa·s a 5 s⁻¹; 150000 a 199999 mPa·s a 3,3 s⁻¹; 200000 a 299999 mPa·s a 2,5 s⁻¹; 300000 a 1000000 mPa·s a 1,5 s⁻¹).

35 Después del atemperamiento del sistema de medición a la temperatura de medición se aplica un programa de medición en tres etapas consistente en una fase inicio, un pre-cizallamiento y una medición de la viscosidad. La fase de inicio tiene lugar mediante el aumento escalonado de la velocidad de cizallamiento en el espacio de un minuto a la velocidad de cizallamiento dependiente de la viscosidad a esperar, arriba indicada a la que ha de tener lugar la medición. Tan pronto como se haya alcanzado ésta, tiene lugar a velocidad de cizallamiento constante el pre-cizallamiento durante 30 s, a continuación para la determinación de la viscosidad se llevan a cabo 25 mediciones individuales de en cada caso 4,8 s, a partir de las cuales se determina el valor medio. El valor medio corresponde a la viscosidad dinámica que se indica en mPa·s.

Descripción de la determinación de las distribuciones del peso molecular

40 Método: Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) según la norma DIN 55672-1
 Velocidad de paso: 1,00 mL/min
 Sistema de inyección: Automuestreador Agilent 1200 (Agilent Technologies)
 Volumen de inyección: 100 µL
 45 Eluyente: en el caso de productos con contenido en grupos fenilo se utilizó tetrahidrofurano > 99,5%, estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (BHT); en el caso de materiales que no contienen grupos fenilo, se empleó tolueno > 99,9%, p.a. Todos los productos químicos se pueden adquirir de la razón social Merck KGaA, D-Darmstadt.
 Columna: Fase estacionaria: Poliestireno-divinilbenceno de la razón social Agilent Technologies.
 Se conectaron una tras otra cuatro columnas consistentes en una pre-columna de 50 mm de longitud y de tres
 50 columnas de separación de en cada caso 300 mm de longitud. Todas las columnas tenían un diámetro interno de 7,8 mm. Los geles utilizados tenían un tamaño de partícula de 5 µm. El tamaño de los poros de la pre-columna ascendía a 500 Å, el de las tres columnas de separación ascendía consecutivamente a 10000 Å, 500 Å y 100 Å.

Temperatura de la columna: Temperatura del horno 45°C. La concentración se determinó con un detector RI (principio de medición deflexión, tipo: Agilent 1200; volumen de la celda: 8 µL, temperatura: 45°C).

El sistema se calibró con patrones de poliestireno, asimismo adquiribles en el comercio, de la razón social Agilent. Concentración: 0,4 g/L de Easi-Cal, agente de calibrado de poliestireno acabado; volumen de inyección: 100 µL.

5 Como patrón interno para tolueno como eluyente se utilizó tetrahidrofurano como sustancia marcadora y como patrón interno para tetrahidrofurano se utilizó como eluyente tolueno como sustancia marcadora. Adaptación de curvas de calibrado: ajuste polinómico PSS 3^{er} orden.

10 Preparación de las muestras: aproximadamente 15 - 50 mg de la muestra a medir se disolvieron en el eluyente respectivo (c = aproximadamente 3 - 10 mg/mL). La cantidad de muestra se dimensionó de manera que se podía obtener una señal RI clara. Todas las muestras se podían disolver por completo en eluyentes. Evaluación: Los pesos moleculares determinados se redondearon en cada caso a centenas enteras

Resistencia a la flexión

15 En la presente invención, la resistencia a la flexión se midió según la norma DIN EN 14617-2:2008-11 a una distancia de apoyo de 180 mm. En este caso, se procedió de la siguiente forma: se utilizaron tres probetas con las dimensiones longitud x anchura x grosor = 200 mm x 50 mm x 10 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en cada caso en 3 probetas. Las probetas se introdujeron tal como se indica en los Ejemplos y se endurecieron bajo las condiciones indicadas en los Ejemplos (temperatura, tiempo). En el caso del examen, las probetas se colocaron siempre en la máquina de modo que también se encontraban en el molde de colada por inyección, es decir, con la cara inferior hacia abajo. Antes de la medición, las probetas se acondicionaron a 23°C y una humedad relativa del

20 aire de 50 % durante 24 h. El valor indicado para la resistencia a la flexión en mPa corresponde al valor medio respectivo de las mediciones individuales, de manera correspondiente a la norma DIN 1333:1992-02 párrafo 4.5, redondeado a 0,1 mPa.

Dureza Shore-D:

25 La medición de la dureza se determinó según la norma DIN EN ISO 868:2003-10. En este caso, se procedió preferiblemente de la siguiente manera: la medición se llevó a cabo con un durómetro (dureza Shore D) en probetas de placa con las dimensiones longitud x anchura x grosor = 40 mm x 40 mm x 6 mm, que se produjeron mediante un procedimiento de moldeo por transferencia con un útil con placas de molde sencillo intercambiables, basándose en la norma DIN EN ISO 10724-1:2002-04 Forma 2 y se endurecieron bajo las condiciones (temperatura, tiempo) indicadas en los Ejemplos. Antes de la medición, las probetas se almacenaron previamente a 23°C y 50 % de

30 humedad relativa del aire durante el tiempo indicado en los Ejemplos.

Ejemplo 1

100 partes en peso de un compuesto de organosilicio en forma de polvo con un peso molecular medio Mw de 6600 g/mol, un peso molecular medio Mn de 2000 g/mol y una polidispersidad de 3,3, de la fórmula empírica

35 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,88}(\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0,05}-(\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0,06}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0,01}$, 65 partes en peso de un compuesto de organosilicio con la composición media $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0,19}(\text{i-OctSiO}_{3/2})_{0,05}-(\text{MeSi}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0,30}(\text{i-Oct-Si}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0,08}(\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{O}_{1/2})_{0,16}(\text{i-Oct-Si}(\text{OMe})_2\text{O}_{1/2})_{0,07}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0,15}$, con un peso molecular medio Mw de 1550 g/mol, un peso molecular medio Mn de 550 g/mol y una polidispersidad de 2,8, se dispusieron en un matraz de fondo redondo. A continuación, la mezcla se calentó con agitación hasta 55°C, resultando una mezcla homogénea.

40 Después, la temperatura de la mezcla se elevó hasta 95°C y después de alcanzar esta temperatura se aplicó una presión de 100 mbar. Bajo estas condiciones se agitó durante otras 2,5 horas, luego se dejó que la mezcla se enfriara a una temperatura de 23°C a una presión de 100 mbar antes de interrumpir la depresión. La mezcla de resinas, así obtenida, presentaba una viscosidad dinámica de 6000 mPa·s a 25°C y una viscosidad dinámica de 200 mPa·s a 80°C.

150 partes en peso de cuarzo de grano grueso del tipo "Quarzkies SB 2-3, 2T" con un tamaño de grano de 2 mm a 3,2 mm, 200 partes en peso de cuarzo de grano grueso del tipo "Quarzsand SB 0,7-1,2T" con un tamaño de grano de 0,7 mm a 1,2 mm, 300 partes en peso de cuarzo de grano grueso del tipo "Quarzsand SB 0,3-0,9T" con un tamaño de grano de 0,3 mm a 0,9 mm, los tres adquiribles en el comercio de Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG en D-Hirschau, y 350 partes en peso de harina de cuarzo finamente dividida con un tamaño de grano superior d_{95%} de 50 µm y un tamaño de grano medio d_{50%} de 16 µm de los tipos "Millisil W12" (adquirible en el

50 comercio de Quarzwerke GmbH, D-Frechen) se dispusieron en una mezcladora de tambor y se mezclaron durante 1 minuto. A continuación, se añadieron 100 partes en peso de la mezcla de resinas arriba descrita, atemperada a 23°C y se mezcló durante otros 10 minutos. Después, se agregaron 0,8 partes en peso de una solución de 0,4 partes en peso de N,N,N',N'-tetrametilguanidina en 0,4 partes en peso de 2,4,4-trimetilpentiltrimetoxisilano y se mezcló de nuevo durante 5 minutos. Esta mezcla tenía una consistencia similar a la arena húmeda. Esta mezcla se introdujo en

55 un molde sencillo de acero noble con las dimensiones longitud x anchura x altura = 220 mm x 170 mm x 15 mm. La

masa se pre-compactó en el molde sobre una mesa vibradora con una frecuencia de 50 Hz en el espacio de 2 minutos. A continuación, el molde se montó en una prensa hidráulica y el molde sencillo se ventiló junto con la masa mediante la aplicación de una depresión de 250 mbar. A continuación de ello, el molde se comprimió con una fuerza de prensado de 150 kN. Esto corresponde a una presión de compresión, referida a la superficie de la placa de ensayo a fabricar, de 4000 kPa. A continuación de ello, el molde se almacenó en un horno durante 4 horas a 150°C. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el cuerpo moldeado se retiró del molde. Del cuerpo moldeado se recortaron probetas con la dimensión longitud x anchura x altura = 200 mm x 50 mm x 10 mm. En estas probetas se midió la resistencia a la flexión según la norma DIN EN 14617-2:2008-11. Se obtuvo un valor para la resistencia a la flexión de 14,3 mPa.

10 Ejemplo 2

Primeramente, se mezclaron 10,5 partes en peso de un compuesto de organosilicio de la composición $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2})_{35}$ con 10,0 partes en peso de un compuesto de organosilicio de la fórmula $[\text{MeViSiO}_{2/2}]_4$ y 4,5 partes en peso de un compuesto de organosilicio de la fórmula $[\text{MeViSiO}_{2/2}]_5$.

250 partes en peso de cuarzo de grano grueso del tipo "Quarzsand SB 0,7-1,2T" con un tamaño de grano de 0,7 mm a 1,2 mm, 400 partes en peso de cuarzo de grano grueso del tipo "Quarzsand SB 0,3-0,9T" con un tamaño de grano de 0,3 mm a 0,9 mm, (ambos adquiribles en el comercio de Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG en D-Hirschau), así como 350 partes en peso de harina de cuarzo finamente dividida con un tamaño de grano superior $d_{95\%}$ de 50 μm y un tamaño de grano medio $d_{50\%}$ de 16 μm del tipo "Millisil W12" (adquirible en el comercio de Quarzwerke GmbH, D-Frechen) se dispusieron en una mezcladora de tambor y se mezclaron durante 1 minuto. A continuación, se añadieron 100 partes en peso de la mezcla del compuesto de organosilicio arriba descrita, atemperada a 23°C, y se mezcló durante otros 10 minutos. Después, se agregaron 2,026 partes en peso de una mezcla de 0,026 partes en peso de un catalizador de Karstedt con un contenido en platino de 19 % en peso y 2 partes en peso de compuesto de organosilicio de la fórmula $[\text{MeViSiO}_{2/2}]_4$, y de nuevo se mezclaron durante 5 minutos. Esta mezcla tenía una consistencia similar a la arena húmeda. Esta mezcla se introdujo en un molde sencillo de acero noble con las dimensiones longitud x anchura x altura = 220 mm x 170 mm x 15 mm. La masa se pre-compactó en el molde sobre una mesa vibradora con una frecuencia de 50 Hz en el espacio de 2 minutos. A continuación, el molde se montó en una prensa hidráulica y el molde sencillo se ventiló junto con la masa mediante la aplicación de una depresión de 250 mbar. A continuación de ello, el molde se comprimió con una fuerza de prensado de 150 kN. Esto corresponde a una presión de compresión, referida a la superficie de la placa de ensayo a fabricar, de 4000 kPa. A continuación de ello, el molde se almacenó en un horno durante 2 horas a 150°C. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el cuerpo moldeado se retiró del molde. Del cuerpo moldeado se recortaron probetas con la dimensión longitud x anchura x altura = 200 mm x 50 mm x 10 mm. En estas probetas se midió la resistencia a la flexión según la norma DIN EN 14617-2:2008-11. Se obtuvo un valor para la resistencia a la flexión de 15,8 mPa.

35 Ejemplo 3

Se repitió el modo de trabajo descrito en el Ejemplo 2, con la variación de que, en lugar de 350 partes en peso de harina de cuarzo finamente dividida del tipo "Millisil W12" solo se emplearon 250 partes en peso de harina de cuarzo finamente dividida del tipo "Millisil W12" y 100 partes en peso de una harina de wollastonita finamente dividida revestida con vinildimetilclorosilano del tipo "Tremin 939-100 VST" con una longitud de la aguja de 5 μm a 150 μm y una relación de longitud a diámetro media de 7 a 1 (ambos adquiribles en el comercio de Quarzwerke GmbH D-Frechen). Se determinó un valor para la resistencia a la flexión de 17,0 mPa.

REIVINDICACIONES

1. Masas (M) reticulables a base de compuestos de organosilicio (A) con una proporción de cargas (B) de al menos 85% en peso, con la condición de que el componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.
- 5 2. Masas reticulables según la reivindicación 1, caracterizadas por que están contenidas contienen cargas (B) en cantidades de en total 90 a 99 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la masa (M) reticulable.
3. Masas reticulables según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que en el caso de los compuestos de organosilicio (A) se trata de compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de condensación o de compuestos de organosilicio reticulables mediante reacción de adición.
- 10 4. Masas reticulables según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que en el caso de las masas (M) se trata de aquellas que contienen
(A) 100 partes en peso de al menos un compuesto de organosilicio reticulable,
(B) 900 a 2400 partes en peso de al menos una carga,
eventualmente (C) catalizadores,
15 eventualmente (D) iniciadores,
eventualmente (E) aceleradores,
eventualmente (F) inhibidores y
eventualmente (G) otros componentes,
con la condición de que la proporción de cargas (B) en la masa (M) ascienda al menos a 85% en peso y de que el
20 componente (B) se componga, al menos en parte, de cargas de grano grueso con tamaños de grano de 0,2 mm a 10 mm.
5. Procedimiento para la producción de las masas (M) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, mediante mezcladura de los distintos componentes en una secuencia arbitraria.
- 25 6. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados a base de compuestos de organosilicio, caracterizado porque las masas (M) reticulables según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 o producidas según la reivindicación 5 se conforman y se endurecen.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que las masas (M) reticulables se conforman mediante presión mecánica, eliminándose eventualmente durante la conformación el aire en exceso en la masa, en parte o por completo, mediante la aplicación de una depresión atmosférica al molde, y eventualmente durante y/o después de la conformación se consigue una compactación adicional mediante vibración del molde, y las masas se endurecen durante y/o después de la conformación mediante el aumento de la temperatura.
8. Cuerpos moldeados, producidos mediante reticulación de las masas (M) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 o producidos según la reivindicación 5.
9. Cuerpos moldeados según la reivindicación 8, caracterizados por que se trata de piedras artificiales.
- 35 10. Cuerpos moldeados según la reivindicación 8 o 9, caracterizados por que presentan una dureza de al menos 50 Shore D.