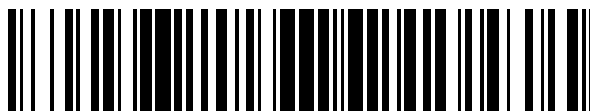


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 773**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/05** (2006.01)

**C08L 83/07** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2009 PCT/US2009/052120**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2010 WO10014722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009 E 09790942 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2361283**

54 Título: **Método para producir productos de caucho de silicona moldeados usando caucho de silicona líquida**

30 Prioridad:

**30.07.2008 US 207855 P**  
**05.05.2009 US 175614 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2018**

73 Titular/es:

**ELKEM SILICONES USA CORP. (100.0%)**  
**Two Tower Center Boulevard Suite 1601**  
**East Brunswick, NJ 08816, US**

72 Inventor/es:

**JERAM, EDWARD;**  
**CHATHAM, REESHMAH, BEATY y**  
**HIGLEY, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 694 773 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

Método para producir productos de caucho de silicona moldeados usando caucho de silicona líquida

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## 1. Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un método para preparar productos de caucho de silicona moldeados usando caucho de silicona líquida (LSR). En particular, la invención usa una nueva composición de caucho de silicona líquida y un procedimiento para producir de forma más rápida productos de caucho de silicona curados, con menos equipo y menos variabilidad del producto.

## 2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los procedimientos que usan cauchos de silicona líquida (LSR) para formar productos de caucho silicona moldeados han existido durante casi cuatro décadas. Los cauchos de silicona líquida pertenecen al grupo de cauchos termocurables. Un rasgo característico es su baja viscosidad durante el procesamiento, en comparación con siliconas o elastómeros sólidos. Las mezclas de dos componentes se reticulan cada vez más mediante el procedimiento de adición. Esto significa que la reacción tiene lugar sin que se forme ningún producto de descomposición. Esto es un beneficio importante para el campo del moldeo por inyección, puesto que no hay subproductos del curado, y no hay problemas de que se formen depósitos en los moldes.

- 15 Típicamente, para obtener productos de caucho moldeados a partir de LSR se usa una reacción de curado por adición catalizada por platino de dos partes, en la que el primer componente es una mezcla de polímeros vinilsiloxánicos, sílice pirolizada amorfa tratada, y catalizador de platino (componente A), y el segundo componente es una mezcla de polímeros vinilsiloxánicos, sílice pirolizada amorfa tratada, polímeros de reticulación de hidrogenosiloxano, y un inhibidor de la velocidad del curado (componente B).

- 20 Los componentes A y B se bombean por separado y se dosifican a través de una mezcladora estática. La mezcla de A y B se mezcla adicionalmente en el tornillo de transferencia de la máquina de LSR antes de la inyección en el molde. La mezcla de A y B se cura entonces por calor en un tiempo y temperatura específicos, dependiendo del tamaño de la pieza. El producto curado acabado se expulsa automáticamente del molde, y se repite el procedimiento.

- 25 La patente U.S. nº 3.884.866 describe un procedimiento de LSR de dos partes que usa dos polímeros vinilsiloxánicos diferentes, un catalizador de platino, una carga de sílice pretratada, para el primer componente y los mismos polímeros vinilsiloxánicos y carga de sílice pretratada más un polisiloxano que contiene hidrógeno y un inhibidor de la velocidad de curado, como segundo componente. La patente U.S. 4.162.243 describe un procedimiento de LSR de dos partes que usa una carga de sílice amorfa tratada *in situ*. La patente U.S. nº 5.977.220 describe un procedimiento de LSR de dos partes que usa una sal de catión orgánico de nitrógeno para mejorar el ajuste de compresión de la mezcla de silicona. La patente U.S. nº 6.034.199 describe un procedimiento de LSR de dos partes con inhibidores de la velocidad de curado mejorados. La patente U.S. nº 7.288.322 describe un procedimiento de LSR de dos partes con polisiloxanos que contienen hidrógeno específicos. La patente U.S. nº 6.464.923 describe un procedimiento de LSR de tres partes. El primer componente es un polímero diorganopolisiloxánico y una carga inorgánica; el segundo componente es una mezcla líquida de catalizador y polímero diorganopolisiloxánico; y el tercer componente es un hidrogenosiloxano mezclado con un polímero organopolisiloxánico. La patente también describe el uso de negro de humo como carga inorgánica. Las tres partes separadas dan como resultado una estabilidad mejorada durante el almacenamiento con respecto a un procedimiento de LSR de dos partes.

## BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 Hay varios problemas en el procedimiento de LSR de dos partes. El primero es el potencial de medir y mezclar fuera de proporciones los dos componentes separados, lo que da como resultado cantidades desequilibradas del reticulador de hidruro de silicona presente en los productos acabados. Esto puede dar como resultado velocidades de curado por inyección erráticas, y partes curadas con propiedades físicas variables. El segundo problema es la necesidad de un equipo caro para bombear las dos mezclas separadas al dispositivo dosificador y mezclador, más la necesidad de dispositivos medidores y dosificadores en todo momento. Un tercer problema es la gran cantidad específica (no variable, o fija) de inhibidor presente en el segundo componente que se requiere para obtener una vida útil a temperatura ambiente de múltiples días. El nivel de inhibidor puede ralentizar la velocidad de curado del producto moldeado.

- 40 La presente invención proporciona procedimientos mejorados adecuados para la fabricación de productos de caucho de silicona moldeados usando LSR. El procedimiento usa una única base de LSR que comprende polímeros vinilsiloxánicos, y reticuladores de hidruro de silicona, pero ningún catalizador. Los componentes opcionales de la base pueden incluir inhibidores del moldeo por inyección líquido, polímeros vinilsiloxánicos adicionales, reticuladores de hidruro, cargas, agentes de liberación, y compuestos preestructurante, pero – nuevamente – ningún catalizador.

El procedimiento también comprende una mezcla madre de catalizador que comprende al menos un catalizador y al menos un polímero vinilsiloxánico. El procedimiento también comprende una mezcla madre de inhibidor que comprende al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido y al menos un polímero vinilsiloxánico.

5 La única base se puede alimentar entonces en una máquina de moldeo por inyección (IMM) vía un punto de entrada, y la mezcla madre de catalizador se puede alimentar en la IMM vía un segundo punto de entrada. La mezcla madre de inhibidor se puede alimentar a la IMM vía un tercer punto de entrada. La única base, la mezcla madre de catalizador, y la mezcla madre de inhibidor entran al barril de la IMM vía puntos de entrada distintos, y se mezclan juntos mediante la operación de la IMM.

10 Como alternativa, la única base se puede alimentar desde un tanque de almacenamiento de base a una línea de alimentación de base, en el que la línea de alimentación de base conduce a la base al barril de una máquina de moldeo por inyección. Un tanque de almacenamiento de la mezcla madre de inhibidor puede alimentar – vía un inyector – la mezcla madre de inhibidor en la línea de alimentación de base en un primer punto, y un tanque de almacenamiento de la mezcla madre de catalizador puede alimentar – vía un inyector – la mezcla madre de catalizador en la línea de alimentación de base en un segundo punto, en el que el segundo punto está entre el primer punto y el barril de la IMM. Preferiblemente, la mezcla madre de catalizador se alimenta en la línea de alimentación de base en un punto tan próximo como sea posible al barril de la IMM. En una variación de este procedimiento, la línea de alimentación de base alimenta a la máquina de moldeo por inyección sin mezcladoras estáticas o dinámicas en la línea. En otra variación, la línea de alimentación de base alimenta a una primera mezcladora dinámica o estática situada entre el primer punto y antes del segundo punto. En otra variación, la línea de alimentación de base alimenta a una segunda mezcladora dinámica o estática situada entre el segundo punto y el barril de la IMM. En todavía otra realización, la línea de alimentación de base alimenta a una primera mezcladora dinámica o estática situada entre el primer punto y antes del segundo punto, y la segunda mezcladora dinámica o estática situada entre el segundo punto y el barril de la IMM; las mezcladoras dinámicas o estáticas primera y segunda pueden ser, independientemente entre sí, dinámicas o estáticas. En todavía otra variación, la línea de alimentación de base alimenta a un “orificio”, que sirve para constreñir temporalmente el caudal de material a través de la línea de alimentación de base y provocar un mezclamiento o dispersión turbulento localizado. Sin pretender estar limitado de ese modo, un orificio ejemplar útil con la presente invención tiene aproximadamente 0,3175 centímetros, y posee una abertura circular de alrededor de 0,254 centímetros de diámetro, abertura la cual es menor que el diámetro interno de la línea de alimentación de base.

30 El ajuste del tamaño del disparo del inyector de los inyectores es útil para mezclar de forma adecuada los componentes de la invención. El “tamaño del disparo del inyector” es la cantidad de material de mezcla madre (ya sea mezcla madre de inhibidor o mezcla madre de catalizador) inyectada en la corriente (la corriente de material en la línea de alimentación de base) cada vez que se enciende el inyector. El propósito de variar y controlar el tamaño del disparo del inyector es asegurar que esté presente la cantidad apropiada de catalizador e inhibidor en la base. “Tamaño del disparo del molde” es la cantidad de material de LSR inyectada en el molde para cada ciclo de producción. El propósito de variar y controlar el tamaño del disparo del molde es inyectar la cantidad apropiada de base, que contiene catalizador e inhibidor, en una cavidad metálica calentada – el molde. Por ejemplo, el tamaño del disparo del inyector puede ser de alrededor de 0,01 gramos a alrededor de 0,25 gramos, y preferiblemente de alrededor de 0,1 gramos a alrededor de 0,15 gramos. Como reconocerán aquellos que tienen pericia normal en la técnica, el tamaño óptimo del disparo del molde es una función del tamaño del producto moldeado final. Por ejemplo, una pieza más pequeña puede requerir solamente unos pocos gramos del material inyectado por disparo del molde, de manera que se requiere menos material inyectado con cada disparo. Por otro lado, piezas más grandes pueden requerir centenares de gramos del material inyectado por disparo del molde, en cuyo caso se requiere más material inyectado con cada disparo del molde. En el caso de que se inyecte menos del material inyectado a la corriente, se pueden requerir disparos del inyector más frecuentes (por ejemplo, al menos 2 disparos por segundo) en el intervalo inferior del tamaño del disparo del inyector) para lograr una cantidad apropiada de material inyectado. De forma similar, en el caso de que se inyecte en la corriente más material inyectado, se pueden requerir disparos del inyector menos frecuentes. De este modo, controlando tanto el tamaño del disparo del inyector como la frecuencia de inyección, se puede disfrutar de un control significativo sobre el producto final.

50 La única base de la presente invención reduce errores de dosificación asociados con el mezclamiento del vinilsiloxano y los reticuladores de hidruro antes de la inyección en el molde, reduce el tiempo de curado, y reduce el coste del equipo, todo ello comparado con un procedimiento de LSR de dos partes. Además, la estabilidad o vida útil de la mezcla de LSR en la máquina de moldeo por inyección mejora debido a que el catalizador de platino se controla de forma separada. En lugar de la vida útil a temperatura ambiente de tres a cinco días que resulta de las técnicas de LSR de dos partes estándar, los métodos de la presente invención producen una vida útil infinita a temperatura ambiente, debido a que la alimentación de catalizador de platino (la alimentación de la mezcla madre de platino, o alimentación de “Pt MBX”) simplemente se puede apagar. Además, la presente invención emplea una mezcla madre de inhibidor (“MBX de inhibidor”), mediante lo cual el moldeador puede controlar la velocidad de curado: las piezas más pequeñas se pueden curar más rápido (usando menores niveles de inhibidor), y las piezas más grandes se pueden curar más lentamente (usando mayores niveles de inhibidor), lo que permite la fabricación fiable de piezas de calidad perfecta al permitir que la cavidad del molde calentada se llene completamente antes del curado. Las principales mejoras de los procedimientos de la presente invención se centran alrededor de la producción consistente de piezas moldeadas de alta calidad, y proporcionar al moldeador un control de la velocidad

de curado. Con la presente invención, estas ventajas se logran en parte a través del control sobre la mezcla madre de catalizador (que se puede encender o apagar), la selección y mantenimiento de una relación constante de vinilo:hidruro en la base, y el control selectivo del nivel de inhibidor. La presente invención destaca en contraste con los procedimientos de LSR de dos partes estándar de la técnica anterior, que poseen una velocidad de curado predeterminada, que está dictada por el nivel de inhibidor fijado, no se puede modificar, y está sujeta a variación de la relación de vinilo:hidruro debido a la variabilidad del bombeo.

Configuraciones adicionales pueden incluir: eliminar el inhibidor de la base y alimentarlo directamente en la mezcladora, y alimentar separadamente una porción de los polímeros vinilsiloxánicos a la mezcladora (por ejemplo, con el inhibidor). Éstas, y otras configuraciones, se explicarán de forma más completa más abajo.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para obtener productos de caucho de silicona moldeados usando una única base de LSR.

En una realización, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, comprendiendo el método: a) alimentar en una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende: i) al menos un polímero vinilsiloxánico; y ii) al menos un reticulador de hidruro; b) alimentar en una línea de alimentación de catalizador una mezcla maestra catalítica que comprende: i) al menos un catalizador; y ii) opcionalmente, al menos un polímero vinilsiloxánico; c) alimentar en una línea de alimentación de inhibidor una mezcla maestra de inhibidor que comprende: i) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y ii) opcionalmente, al menos un polímero vinilsiloxánico; d) opcionalmente alimentar en una línea de alimentación de aditivo opcional al menos un aditivo opcional; e) dirigir dicha base de caucho de silicona líquida vía dicha línea de alimentación de base, y dicha mezcla maestra catalítica vía dicha línea de alimentación de catalizador, dirigir dicha mezcla maestra de inhibidor vía dicha línea de alimentación de inhibidor, y opcionalmente dirigir dicho al menos un aditivo opcional vía dicha línea de alimentación de aditivo opcional, al barril de una máquina de moldeo por inyección; f) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla maestra catalítica, dicha mezcla maestra de inhibidor, y dicho al menos un aditivo opcional; y g) curar dicha base de caucho de silicona líquida, la mezcla maestra catalítica, la mezcla maestra de inhibidor, y al menos un aditivo opcional, mixtos, mediante calentamiento.

En un aspecto de esta realización, el al menos un polímero de vinilsiloxano de la base de caucho de silicona líquida, la mezcla maestra catalítica, y la mezcla maestra de inhibidor, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en la Fórmula I-3, Fórmula I-4, Fórmula I-5, Fórmula I-6, y Fórmula I-7, como se define más abajo, y sus combinaciones, en las que: el radical R se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; el radical R<sup>1</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono y radicales arílicos mononucleares; el radical R<sup>2</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en un radical alquilo, un radical arilo mononuclear, un radical alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, y un grupo vinilo; el radical R<sup>n</sup> se selecciona, independientemente, de los mismos grupos que el radical R<sup>1</sup>; V<sub>i</sub> representa vinilo; m es un número entero de 100 a 10.000; n es un número entero de 100 a 400; o es un número entero de 2 a 8; p es un número de 100 a 200; y q es un número entero de 5 a 15; w es un número entero de 0 a 500; x es un número entero de 100 a 10.000; y es un número entero de 0 a 300; y z es un número entero de 0 a 200.

En otro aspecto de esta realización, el al menos un reticulador de hidruro se selecciona del grupo que consiste en: Fórmula II-3, Fórmula II-4, Fórmula II-5, Fórmula II-6, y Fórmula II-7, como se define más abajo, y sus combinaciones, en las que: cada R<sup>4</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; cada radical R<sup>5</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; s es un número entero de 1 a 1000; t es un número entero de 5 a 200; u es un número entero de 14 a 30; v es un número entero de 12 a 21; w es un número entero de 2 a 8; x es un número entero de 3 a 9; y es un número entero de 5 a 15; M es trimetilsililo monofuncional o (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>; H es hidrógeno; y Q es dióxido de silicio tetrafuncional o SiO<sub>4/2</sub>. Preferiblemente, al menos tres grupos R<sup>4</sup> de la Fórmula II-3 son hidrógeno.

En todavía otro aspecto de esta realización, el al menos un catalizador es un complejo de platino formado a partir de una reacción entre H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O + polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo. Adicionalmente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido de la mezcla madre de inhibidor opcional se puede seleccionar del grupo que consiste en: Fórmula III, Fórmula VI, y sus combinaciones, en el que: a) R<sup>1</sup> tiene la Fórmula IV; b) R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula IV, hidrógeno, radicales triorganosililo, siloxanos, y Fórmula V; c) R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en: radicales hidrocarbonados monovalentes que consisten en radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos

de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo; radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados bromados; d)  $R^4$  se selecciona del grupo de radicales monovalentes que consisten en: hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalquilo lineales o ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalqueno lineales o ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino lineales o ramificados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo; radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados bromados; y e) R se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno; alquilo; fenilo; y  $C_xH_y$ , en el que x es un número entero de 2 a 10, e y es un número entero de 4 a 21.

En un aspecto adicional de esta realización, el al menos un aditivo opcional se selecciona del grupo que consiste en mezclas madre de color, estabilizantes de la radiación UV, estabilizantes de la luz, aditivos autoadhesivos, aditivos antimicrobianos, estabilizantes térmicos, agentes de liberación, aditivos antiestáticos, aditivos ignífugos, aditivos de baja deformación remanente a la compresión, aditivos de ajuste de la dureza, aditivos que confieren resistencia a aceites, aditivos contra el endurecimiento por crespado, aditivos de desmoldeo, plastificantes, aditivos que incrementan el espesamiento o la consistencia, agentes de soplado, y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de esta realización, la base de caucho de silicona líquida comprende además al menos una carga, y la carga puede ser sílice pirolizada tratada *in situ*, tratada con hexametildisilazano y tetrametildivinildisilazano. Adicionalmente, la base de caucho de silicona líquida puede comprender además al menos un compuesto preestructurante. El compuesto preestructurante puede comprender la Fórmula X, en la que R se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; y n es un número entero de 0 a 12. La base de caucho de silicona líquida de esta realización puede comprender además al menos un agente de liberación. El al menos un agente de liberación puede tener la fórmula  $M_xQ^{OH}$ , en la que x es un número entero de 1 a 3.

En un aspecto adicional de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta al barril de la máquina de moldeo por inyección, y dicha línea de alimentación de catalizador alimenta a dicha línea de alimentación de base, la base de caucho de silicona líquida puede comprender además al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido, y la línea de alimentación de inhibidor puede alimentar a la línea de alimentación de base.

En un aspecto adicional de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección, la línea de alimentación de catalizador alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección, y la línea de alimentación de inhibidor alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección, y la línea de alimentación de aditivo opcional alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección.

En otra realización, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una máquina de moldeo por inyección una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; y (2) al menos un reticulador de hidruro; (b) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de

caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (e) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mezcladas. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender además: (3) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una máquina de moldeo por inyección una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; y (3) al menos una carga; (b) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (e) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender además: (4) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una máquina de moldeo por inyección una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; (3) al menos una carga; y (4) al menos un compuesto preestructurante; (b) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (e) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender además: (5) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una máquina de moldeo por inyección una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; (3) al menos una carga; (4) al menos un compuesto preestructurante; y (5) al menos un agente de liberación de silicona; (b) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha máquina de moldeo por inyección una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (e) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender, además: (6) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En todavía una realización adicional, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; y (2) al menos un reticulador de hidruro, en el que dicha línea de alimentación de base alimenta al barril de una máquina de moldeo por inyección; (b) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida y dicha mezcla madre de inhibidor una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida y dicha mezcla madre de inhibidor una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador, y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) transferir dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador al barril de la máquina de moldeo por inyección vía la línea de alimentación de base; (e) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (f) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. En un aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a la máquina de moldeo por inyección sin mezcladoras estáticas o dinámicas en la línea. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (c) y (d) anteriores. En todavía otro aspecto de esta

realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores, y nuevamente entre las etapas (c) y (d) anteriores. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender además: (3) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización subsiguiente, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; y (3) al menos una carga, en el que dicha línea de alimentación de base alimenta al barril de una máquina de moldeo por inyección; (b) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida y dicha mezcla madre de inhibidor una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador, y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) transferir dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador al barril de la máquina de moldeo por inyección vía la línea de alimentación de base; (e) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (f) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. En un aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a la máquina de moldeo por inyección sin mezcladoras estáticas o dinámicas en la línea. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores, y nuevamente entre las etapas (c) y (d) anteriores. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender, además: (4) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización subsiguiente, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; (3) al menos una carga; y (4) al menos un compuesto preestructurante, en el que dicha línea de alimentación de base alimenta al barril de una máquina de moldeo por inyección; (b) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida y dicha mezcla madre de inhibidor una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador, y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) transferir dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador al barril de la máquina de moldeo por inyección vía la línea de alimentación de base; (e) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. En un aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a la máquina de moldeo por inyección sin mezcladoras estáticas o dinámicas en la línea. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (c) y (d) anteriores. En todavía otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores, y nuevamente entre las etapas (c) y (d) anteriores. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender, además: (5) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

En otra realización subsiguiente, se describe un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende: (a) alimentar a una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende: (1) al menos un polímero vinilsiloxánico; (2) al menos un reticulador de hidruro; (3) al menos una carga; (4) al menos un compuesto preestructurante; y (5) al menos un agente de liberación de silicona, en el que dicha línea de alimentación de base alimenta al barril de una máquina de moldeo por inyección; (b) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida una mezcla madre de inhibidor que comprende: (1) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (c) alimentar a dicha línea de alimentación de base que contiene dicha base de caucho de silicona líquida y dicha mezcla madre de inhibidor una mezcla madre de catalizador que comprende: (1) al menos un catalizador, y (2) al menos un polímero vinilsiloxánico; (d) transferir dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador al barril de la máquina de moldeo por inyección vía la línea de alimentación de base; (e) hacer funcionar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador; y (f) curar

5 por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicha mezcla madre de catalizador, mixtas. En un aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a la máquina de moldeo por inyección sin mezcladoras estáticas o dinámicas en la línea. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores. En otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (c) y (d) anteriores. En todavía otro aspecto de esta realización, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora dinámica o estática entre las etapas (b) y (c) anteriores, y nuevamente entre las etapas (c) y (d) anteriores. Opcionalmente, la base de caucho de silicona líquida de la etapa (a) puede comprender, además: (6) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido opcional de la etapa (a) está presente en cantidades en trazas.

10 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico y al menos un reticulador de hidruro.

En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, y al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido.

15 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido, y al menos una carga.

20 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido, al menos una carga, y al menos un compuesto preestructurante.

En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido, al menos una carga, al menos un compuesto preestructurante, y al menos un agente de liberación de silicona.

25 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos una carga, al menos un compuesto preestructurante, y al menos un agente de liberación de silicona.

En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos una carga, y al menos un compuesto preestructurante.

30 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, y al menos una carga.

35 En una realización alternativa, se proporciona una base de caucho de silicona líquida que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro, al menos una carga, al menos un compuesto preestructurante, al menos un agente de liberación; y opcionalmente, al menos un inhibidor del moldeo por inyección, pero ningún catalizador. En un aspecto de esta realización: a) el al menos un polímero vinilsiloxánico se selecciona del grupo que consiste en: la Fórmula I-3, Fórmula I-4, Fórmula I-5, Fórmula I-6, y Fórmula I-7, como se define más abajo, y sus combinaciones, en las que: el radical R se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; el radical R<sup>1</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono y radicales arílicos mononucleares; el radical R<sup>2</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en un radical alquilo, un radical arilo mononuclear, un radical alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, y un grupo vinilo; el radical R<sup>3</sup> se selecciona, independientemente, de los mismos grupos que el radical R<sup>1</sup>; V<sub>i</sub> representa vinilo; m es un número entero de 100 a 10.000; n es un número entero de 100 a 400; o es un número entero de 2 a 8; p es un número entero de 100 a 200; q es un número entero de 5 a 15; w es un número entero de 0 a 500; x es un número entero de 100 a 10.000; y es un número entero de 0 a 300; y z es un número entero de 0 a 200; b) el al menos un reticulador de hidruro se selecciona del grupo que consiste en: la Fórmula II-3, Fórmula II-4, Fórmula II-5, Fórmula II-6, y Fórmula II-7, como se define más abajo, y sus combinaciones, en las que: cada R<sup>4</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; cada radical R<sup>5</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; s es un número entero de 1 a 1000; t es un número entero de 5 a 200; u es un número entero de 14 a 30; v es un número entero de 12 a 21; w es un número entero de 2 a 8; x es un número entero de 3 a 9; y es un número entero de 5 a 15; M es trimetilsililo monofuncional o (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>; H es hidrógeno; y Q es dióxido de silicio tetrafuncional o SiO<sub>4/2</sub>; c) la al menos una carga es sílice pirolizada tratada *in situ*, tratada con hexametildisilazano y tetrametildivinildisilazano; d) el al menos un compuesto preestructurante tiene la fórmula: Fórmula X, en la que R se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; y n es un número entero de alrededor de 0 a alrededor de 12, e) el al menos un agente de liberación tiene la fórmula



$M_xQ^{OH}$ , en la que x es un número entero de alrededor de 1 a alrededor de 3, y f) el al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido está presente a una concentración de 0,0 partes por 100 a 1,4 partes por 100, y se selecciona del grupo que consiste en: la Fórmula III, Fórmula VI, y sus combinaciones, en el que: i)  $R^1$  tiene la Fórmula IV; ii)  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula IV, hidrógeno, radicales triorganosililo, siloxanos, y la Fórmula V;

5 iii)  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste en: radicales hidrocarbonados divalentes que consisten en radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o

10 ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados

15 que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo;

20 radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados; radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados bromados; iv)  $R^4$  se selecciona del grupo de radicales monovalentes que consisten en: hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen

25 de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1

30 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados fluorados que tienen de

35 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo; radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados;

40 radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alquenoil- o alquinarilo lineales o ramificados bromados; y radicales triorganosililo; y v) R se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno; alquilo; fenilo; y  $C_xH_y$ , en el que x es un número entero de 2 a 10, e y es un número entero de 4 a 21. Preferiblemente, al menos tres grupos  $R^4$  de la Fórmula II-3 -si se usan en b), anterior- son hidrógeno.

45 En una realización alternativa, se proporciona una mezcla madre de catalizador que comprende al menos un catalizador y al menos un polímero vinilsiloxánico.

En una realización alternativa, se proporciona una mezcla madre de inhibidor que comprende al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido y al menos un polímero vinilsiloxánico.

50 En una realización alternativa, se proporciona un artículo de caucho de silicona moldeado, producido usando una base de caucho de silicona líquida que comprende: al menos un polímero vinilsiloxánico; al menos un reticulador de hidruro; al menos una carga; al menos un compuesto preestructurante; al menos un agente de liberación; y opcionalmente, al menos un inhibidor del moldeo por inyección; pero ningún catalizador.

55 En la descripción detallada y realizaciones que siguen más abajo se proporcionan otros procedimientos y productos de acuerdo con el procedimiento. En la descripción que sigue se expondrán objetos, características y ventajas adicionales, y en parte serán obvios a partir de la descripción, o se pueden aprender mediante la práctica de la invención. Los objetos, características y ventajas se pueden alcanzar y obtener por medio de instrumentos y combinaciones señaladas particularmente en las reivindicaciones anejas.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

60 Para una mayor comprensión de la naturaleza, objetos y ventajas de la presente invención, se debería hacer referencia a la siguiente descripción detallada, leída conjuntamente con los siguientes dibujos, en los que números de referencia similares representan elementos similares.

La FIG. 1 es una representación esquemática de un procedimiento estándar de caucho de silicona líquida de dos partes de la técnica anterior, para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que los componentes A y B se mezclan en una mezcladora estática o dinámica antes de introducirlos en la máquina de moldeo por inyección.

5 La FIG. 2 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que las mezclas madre de inhibidor y de catalizador están separadas de la base de caucho de silicona líquida, y las corrientes de inhibidor y de catalizador se alimentan a la línea de alimentación de base antes de su introducción en el barril de la máquina de moldeo por inyección.

10 La FIG. 3 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en la FIG. 2, en el que la línea de alimentación de base entra en una mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor entra en la línea de alimentación de base, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base.

15 La FIG. 4 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en la FIG. 3, en el que la línea de alimentación de base entra en una mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base.

20 La FIG. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en las FIGS. 3 y 4, en el que la línea de alimentación de base alimenta a una primera mezcladora después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor entra en la línea de alimentación de base, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base. Subsiguientemente, la línea de alimentación de base alimenta a una segunda mezcladora después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base.

25 La FIG. 8 es una representación esquemática de un ejemplo de un método de la presente invención para producir un producto de caucho de silicona moldeado.

La FIG. 9 es una representación esquemática de un ejemplo de un método de la presente invención para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que el inhibidor se elimina de la base.

30 La FIG. 10 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que el inhibidor se elimina de la base, y hay una alimentación separada para parte de los polímeros vinilsiloxánicos.

La FIG. 11 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que el inhibidor se elimina de la base, y la alimentación de polímeros vinilsiloxánicos separada se alimenta a la corriente de inhibidor antes de la introducción en la mezcladora.

35 La FIG. 12 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, en el que las mezclas madre de inhibidor, de aditivo, y de catalizador se separan de la base de caucho de silicona líquida, y las corrientes de inhibidor, aditivo y catalizador se alimentan a la línea de alimentación de base antes de su introducción en el barril de la máquina de moldeo por inyección.

40 La FIG. 13 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en la FIG. 12, en el que la línea de alimentación de base entra en una mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de aditivo, y la mezcla madre de catalizador entran en la línea de alimentación de base.

45 La FIG. 14 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en la FIG. 13, en el que la línea de alimentación de base entra en una mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de aditivo entran en la línea de alimentación de base, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base, y en  
50 en el que la línea de alimentación de base entra en una segunda mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base.

55 La FIG. 15 es una representación esquemática de un ejemplo de un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, similar al mostrado en la FIG. 14, en el que la línea de alimentación de base entra en una mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor entra en la línea de alimentación de base, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de aditivo y la mezcla madre de catalizador entran en la línea de alimentación de base, en el

que la línea de alimentación de base entra en una segunda mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de aditivo entra en la línea de alimentación de base, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base, y en el que la línea de alimentación de base entra en una tercera mezcladora en un punto después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea de alimentación de base.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Antes de que se describa adicionalmente la invención objeto, se ha de entender que la invención no está limitada a las realizaciones particulares de la invención descritas más abajo, ya que se pueden realizar variaciones de las realizaciones particulares y todavía caen dentro del alcance de las reivindicaciones anejas. También se ha de entender que la terminología empleada es con el fin de describir realizaciones particulares, y no pretende ser limitante. En su lugar, el alcance de la presente invención se establecerá mediante las reivindicaciones anejas.

En esta memoria descriptiva, y en las reivindicaciones anejas, las formas singulares “un”, “una”, y “el/la” incluyen las referencias en plural excepto que el contexto dicte claramente otra cosa. Excepto que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que el entendido habitualmente por alguien de pericia normal en la técnica a la que pertenece esta invención.

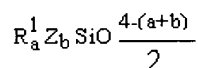
Se describe un nuevo procedimiento para la preparación de productos de caucho de silicona moldeados.

En general, el procedimiento usa una única base de LSR que comprende al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro de silicona, y al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. Otros componentes opcionales de la base pueden incluir polímeros vinilsiloxánicos adicionales, cargas, agentes de liberación, compuestos preestructurante, y reticuladores de hidruro de silicona adicionales. Separada de la base se encuentra una mezcla de al menos un catalizador y al menos un polímero vinilsiloxánico (la mezcla madre de catalizador) y una mezcla de al menos un inhibidor y al menos un polímero vinilsiloxánico (la mezcla madre de inhibidor). Un beneficio proporcionado por una mezcla madre de inhibidor separada es el control mejorado sobre el tiempo de curado cuando se manejan partes moldeadas por inyección de diferentes tamaños. Opcionalmente, una porción de los polímeros vinilsiloxánicos se puede eliminar de la base y se puede añadir de forma separada (por ejemplo, añadida al inhibidor como un componente de la mezcla madre de inhibidor, o como un componente de la mezcla madre de catalizador). Esto proporciona un control incluso mayor sobre el tiempo de curado y las propiedades físicas de las partes curadas. La única base de LSR puede comprender opcionalmente cantidades en trazas de al menos un inhibidor del moldeo por inyección, o alrededor de 0,0125 partes por 100 en la base de LSR.

La única base de LSR se puede alimentar a una máquina de moldeo por inyección en estado líquido, junto con la mezcla madre de catalizador (mezcla de catalizador/vinilsiloxano). Los componentes no presentes en la base (por ejemplo, el catalizador y el inhibidor) se pueden añadir de forma separada a la máquina de moldeo por inyección en estado líquido (por ejemplo, directamente al barril), o se pueden inyectar en la línea de alimentación de base (por ejemplo, la línea que contiene la base de LSR, y que conecta la fuente de base de LSR a la máquina de moldeo por inyección). La única base de LSR puede comprender al menos un polímero vinilsiloxánico, al menos un reticulador de hidruro de silicona, y (opcionalmente) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido. En una realización, el al menos un polímero vinilsiloxánico comprende al menos un poliorganosiloxano (I) que contiene, por molécula, al menos dos grupos alqueno de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> enlazados a silicio. El poliorganosiloxano (I) es uno de los constituyentes esenciales de la única base de LSR.

Ventajosamente, es un producto que comprende:

(i) unidades siloxilo de fórmula:



Fórmula I-1

en la que:

- (a) los símbolos R<sup>1</sup> representan un grupo alqueno, preferiblemente vinilo o alilo,
- (b) los símbolos Z, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo a base de hidrocarburo monovalente, libre de la acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, y escogido de grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno, y también de grupos arilo,
- (c) a es 1 o 2, b es 0, 1 o 2, y la suma a + b es igual a 1, 2 o 3, y opcionalmente

(ii) otras unidades siloxilo de fórmula:



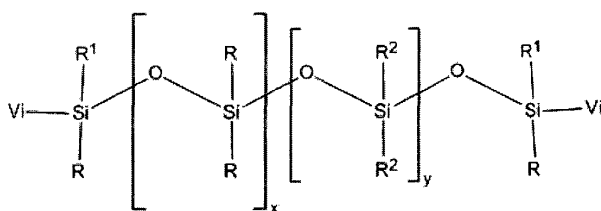
Fórmula I-2

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

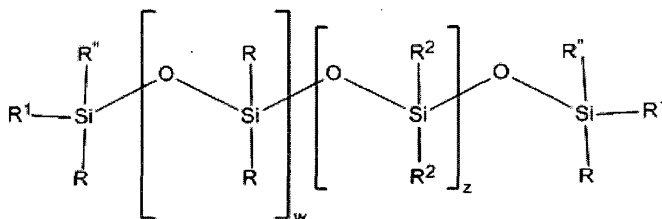
El poliorganosiloxano (I) puede estar formado únicamente de unidades de Fórmula I-1, o puede contener, además, unidades de Fórmula I-2. De forma similar, puede tener una estructura lineal o ramificada. Z se escoge generalmente de radicales metilo, etilo y fenilo, siendo 60% en moles (o en términos numéricos) al menos de los radicales Z radicales metilo. Los ejemplos de unidades siloxilo de fórmula (I-1) son unidades vinildimetilsiloxilo, vinilfenilmetilsiloxilo, vinilmetilsiloxilo y vinilsiloxilo.

Los ejemplos de unidades siloxilo de Fórmula I-2 son las unidades  $\text{SiO}_{4/2}$ , dimetilsiloxilo, metilfenilsiloxilo, difenilsiloxilo, metilsiloxilo y fenilsiloxilo. Los ejemplos de poliorganosiloxanos (I) son, por ejemplo: dimetilpolisiloxanos que contienen grupos terminales dimetilvinilsililo, copolímeros de (metilvinil)(dimetil)polisiloxano que contienen grupos terminales trimetilsililo, y copolímeros de (metilvinil)(dimetil)polisiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsililo.

Otros ejemplos de poliorganosiloxanos (I) pueden incluir los siguientes:



Fórmula I-3



Fórmula I-4

en los que Vi representa vinilo en la Fórmula I-3.

El radical R en las Fórmulas I-3 y I-4 se selecciona de radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados, es decir, radicales normalmente asociados como grupos sustituyentes para polisiloxanos de silicona. De este modo, el radical R en los polisiloxanos que contienen vinilo de Fórmula I-3 y I-4 se puede seleccionar individualmente de la clase que consiste en radicales arilo mononucleares y binucleares tales como fenilo, toliilo, xililo, naftilo; radicales arilo mononucleares y binucleares halogenados tales como clorofenilo, cloronaftilo; radicales arilalquilo inferior mononucleares que tienen de 1 a 8 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como bencilo, fenilo; radicales alquilo inferior que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo; radicales alquenilo inferior que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como vinilo, alilo, y 1-propenilo; radicales haloalquilo inferior que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como cloropropilo, trifluoropropilo, y radicales cicloalquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo. Preferiblemente, el radical R en los polisiloxanos que contienen vinilo de Fórmula I-3 y I-4 es un radical alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono tal como metilo, etilo, y fenilo. Los radicales R en la Fórmula I-3 y I-4 pueden ser iguales o diferentes.

El radical  $R^1$  en la Fórmula I-3 y I-4 se selecciona de la clase que consiste en alquenilo inferior de 2 a 8 átomos de carbono, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, y radicales arilo mononucleares.  $R^1$  también puede ser un fenilo. Preferiblemente, el radical  $R^1$  en la Fórmula I-3 y I-4 es metilo. Los radicales  $R^1$  en la Fórmula I-3 y I-4 pueden ser iguales o diferentes.

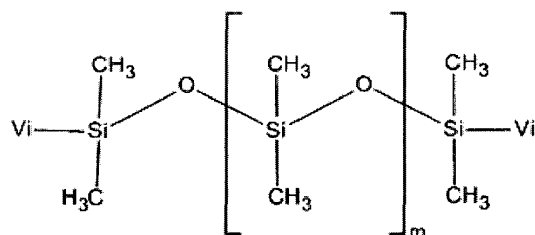
El radical  $R^2$  en la Fórmula I-3 y I-4 es preferiblemente un radical alquilo o un radical arilo mononuclear, y es más preferiblemente un radical alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono o un radical fenilo, o de la clase que consiste en alquenilo inferior de 2 a 8 átomos de carbono. El radical  $R^2$  también puede ser un grupo vinilo. Los dos radicales  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes.

El radical  $R''$  de la Fórmula I-4 se selecciona de los mismos grupos que el radical  $R^1$ , esto es, grupos seleccionados de la clase que consiste en radicales alquilo, arilo, y alquenilo, y el radical  $R''$  se selecciona preferiblemente de la clase que consiste en radicales alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, radicales fenilo, y radicales alquenilo inferior de 2 a 8 átomos de carbono. Lo más preferible, el radical  $R''$  se selecciona de metilo, etilo, propilo, vinilo, y alilo. Los radicales  $R''$  pueden ser iguales o diferentes.

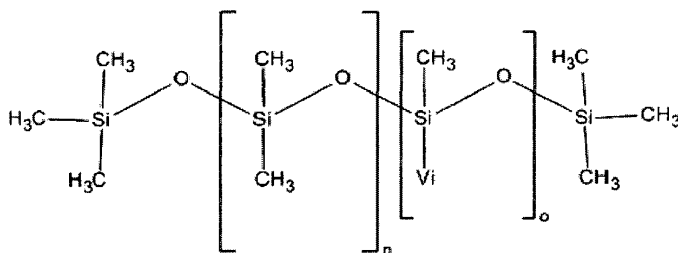
Los polímeros vinilsiloxánicos de Fórmula I-3 pueden tener una viscosidad de 5000 centipoise a 1.000.000 centipoise a 25°C. En los polímeros vinilsiloxánicos de Fórmula I-3, x varía de 100 a 10.000, e y varía de 0 a 300. Más preferiblemente, x varía de 500 a 2000, e y varía de 0 a 300.

5 Los polímeros vinilsiloxánicos de Fórmula I-4 pueden tener una viscosidad de 50 centipoise a 5.000 centipoise, y más preferiblemente de 50 centipoise a 2.000 centipoise a 25°C. En la Fórmula I-4, w varía generalmente de 0 a 500, y z varía de 0 a 200. Más preferiblemente, w varía de 50 a 300, y z varía de 0 a 100.

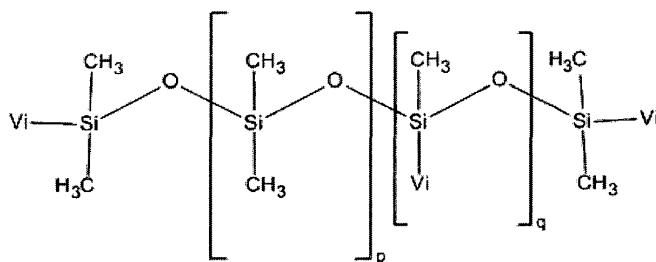
10 Preferiblemente, los polímeros vinilsiloxánicos son polímero de poldimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 5.000 a 1.000.000 de centipoise de Fórmula I-5; copolímero de metilvinil dimetilsiloxano terminado en trimetilo de 500 a 100.000 centipoise de Fórmula I-6; y copolímero de metilvinil dimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 100 a 100.000 centipoise de Fórmula I-7. Más preferiblemente, los polímeros vinilsiloxánicos son polímero de poldimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 40.000 a 100.000 centipoise de Fórmula I-5; copolímero de metilvinil dimetilsiloxano terminado en trimetilo de 1000 centipoise de Fórmula I-6; y copolímero de metilvinil dimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 400 centipoise de Fórmula I-7, como se muestra a continuación:



Fórmula I-5



Fórmula I-6

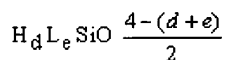


Fórmula I-7

en las que Vi representa vinilo, y m varía de 100 a 10.000, y preferiblemente 500 a 2000; n varía de 100 a 400, y preferiblemente 220 a 280, o varía de 2,0 a 8,0, y preferiblemente 3,0 a 5,0; p varía de 100 a 200, y preferiblemente 130 a 155; y q varía de 5,0 a 15,0, y preferiblemente 8,0 a 12,0.

20 El al menos un reticulador de hidruro de silicona puede incluir silanos que contienen hidrógeno, siloxanos que contienen hidrógeno, y mezclas de los mismos. En una realización, los reticuladores de hidruro de silicona pueden ser una resina de polisiloxano que tiene la fórmula unidades de  $H(R^3)_2SiO_{1/2}$  y unidades de  $SiO_2$ , en la que la relación de las unidades monofuncionales a las unidades tetrafuncionales puede variar de 0,5:1 a 10:1, y es preferiblemente 2:1. El contenido de hidroxilo y de alcoxi en tal resina es preferiblemente menor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso de la resina. El radical  $R^3$  se selecciona de la clase que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados. De este modo, el radical  $R^3$  se puede seleccionar de los mismos radicales como se explican anteriormente con respecto al radical R que aparece en las Fórmulas I-3 y I-4. Preferiblemente, el radical  $R^3$  es un radical de alquilo inferior de 1 a 8 carbonos, tal como metilo y etilo.

30 En otra realización, cuando el al menos un reticulador de hidruro de silicona se escoge de polisiloxanos que contienen hidrógeno (II), puede comprender unidades siloxilo de fórmula:



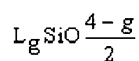
Fórmula II-1

en la que:

5 (i) los grupos L, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo a base de hidrocarburo monovalente, libre de la acción desfavorable sobre la actividad del catalizador, y escogido, preferiblemente, de un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, ventajosamente de grupos metilo, etilo, propilo y 3,3,3-trifluoropropilo, un grupo arilo, y ventajosamente un radical xililo, toliilo o fenilo;

(ii) d es 1 o 2, e es 0, 1 o 2, la suma d + e es igual a 1, 2 o 3; y

(iii) opcionalmente, siendo al menos algunas de las otras unidades unidades de fórmula media:



10

Fórmula II-2

en la que los grupos L tienen el mismo significado que antes, y g es igual a 0, 1, 2 o 3.

El poliorganosiloxano (II) puede estar formado solamente por unidades de fórmula (II-1), o también puede comprender unidades de Fórmula II-2. El poliorganosiloxano (II) puede tener una estructura lineal o ramificada. El grupo L tiene el mismo significado que el grupo Z anterior.

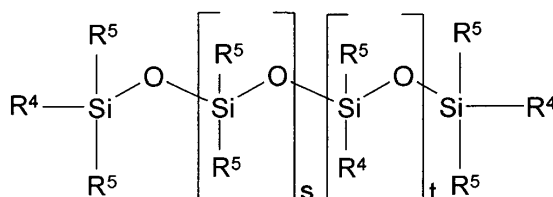
15 Los ejemplos de unidades de Fórmula II-1 son  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ,  $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$  y  $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ .

Los ejemplos de unidades de Fórmula II-2 son los mismos que los que se dieron anteriormente para las unidades de Fórmula I-2.

Los ejemplos de poliorganosiloxanos (II) son, por ejemplo:

- 20 (i) dimetilpolisiloxanos que contienen grupos terminales hidrogenodimetilsililo;
- (ii) copolímeros que contienen unidades de (dimetil)(hidrogenometil)polisiloxano que contienen grupos terminales trimetilsililo;
- (iii) copolímeros que contienen unidades de (dimetil)(hidrogenometil)polisiloxano que contienen grupos terminales hidrogenodimetilsililo; y
- (iv) hidrogenometilpolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsililo.

25 En una realización preferida, el al menos un reticulador de hidruro de silicona puede tener la siguiente fórmula:

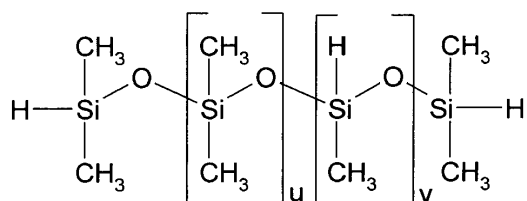


Fórmula II-3

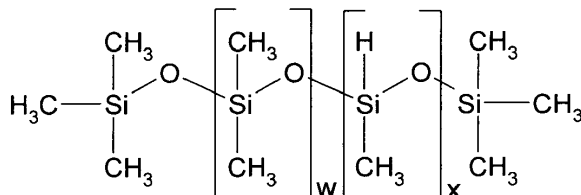
30 en la que cada  $\text{R}^4$  se selecciona, independientemente, de la clase que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados, o los mismos radicales que los radicales R que se definieron anteriormente con respecto a los vinilpolisiloxanos de Fórmulas I-3 y I-4. Preferiblemente, al menos tres grupos  $\text{R}^4$  de Fórmula II-3 son hidrógeno. Cada radical  $\text{R}^5$  se selecciona, independientemente, de la clase que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados, o los mismos radicales que se definieron con respecto al radical R con relación a la definición de los compuestos de Fórmulas I-3 y I-4. Los radicales  $\text{R}^4$  pueden ser iguales o diferentes. Los radicales  $\text{R}^5$  pueden ser iguales o diferentes. En la Fórmula II-3, s varía entre 1 y 1000, y t varía de 5 a 200. Más

35 preferiblemente, s varía de 10 a 100, y t varía de 5 a 200.

En otras realizaciones preferidas, el al menos un reticulador de hidruro de silicona puede tener las siguientes fórmulas:

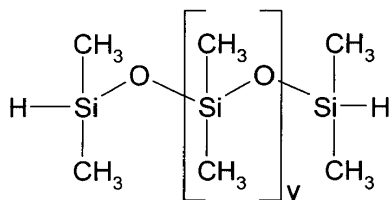


Fórmula II-4



Fórmula II-5

Otro tipo de polímero de hidruro usado para extender la longitud de la cadena de polisiloxano, con el fin de incrementar el alargamiento y disminuir el módulo, tiene la siguiente fórmula:



Fórmula II-6

5

En la Fórmula II-4, u oscila de 14 a 30, preferiblemente 19 a 23, lo más preferido, c es 21; y v oscila de 12 a 21, preferiblemente 15 a 18, lo más preferido, 16.

En la Fórmula II-5, w oscila de 2 a 8, preferiblemente 3 a 6, lo más preferido, c es 5; y x oscila de 3 a 9, preferiblemente 5 a 7, lo más preferido, 6.

10 En la Fórmula II-6, y oscila de 5 a 15, preferiblemente 7 a 10, lo más preferido, 8.

En otra realización preferida, el al menos un reticulador de hidruro de silicona puede tener la siguiente fórmula:



15

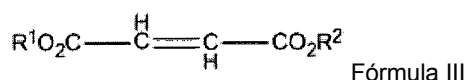
que es un reticulador de hidruro de Q detenido con dimetil hidrógeno, en el que M y Q se refieren a la nomenclatura explicada en la monografía de investigación de H.A. Liebafsky, "Silicones Under the Monogram", publicada por la división Wiley - Interscience de John Wiley and Sons, Nueva York (fecha de publicación 1978), en las páginas 99 y siguientes. Brevemente, M es trimetilsililo monofuncional o  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ ; H es hidrógeno, y Q es dióxido de silicio tetrafuncional o  $SiO_{4/2}$ .

20

La preparación de los polisiloxanos de Fórmulas I-1 – I-7 es bien conocida en la técnica. La patente U.S. nº 2.406.621 describe un método general para preparar polisiloxanos. La resina de siloxano que contiene hidrógeno, que contiene unidades monofuncionales y unidades tetrafuncionales, se puede producir mediante métodos bien conocidos en la técnica, tales como la patente U.S. nº 2.857.356. Los reticuladores de hidruro de Fórmulas II-1 – II-7 se pueden producir mediante métodos bien conocidos en la técnica, tales como las patentes U.S. nºs 3.697.473 y 3.989.688.

25

El al menos un inhibidor del moldeo por inyección puede ser cualquier compuesto que ralentice el tiempo de curado de un procedimiento de LSR. Preferiblemente, los inhibidores se seleccionan de la clase que consiste en alcoholes acetilénicos como se describen en la patente U.S. nº 3.445.420. Además, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección puede tener también la fórmula:



en la que  $R^1$  tiene la fórmula:

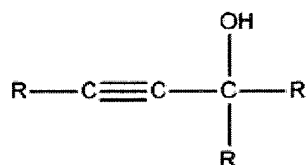
30



en la que  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste en: radicales hidrocarbonados divalentes que consisten en

5 radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales arilo, radicales alquilarilo lineales o ramificados, radicales arilo fluorados, radicales arilo clorados, radicales arilo bromados; radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados bromados; y en la que R<sup>4</sup> se selecciona del grupo de radicales monovalentes que consisten en hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono, radicales arilo, radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados, radicales arilo clorados, radicales arilo bromados; radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alqueno- o alquinarilo lineales o ramificados bromados; y radicales triorganosililo; y en la que R<sup>2</sup> puede ser R<sup>1</sup> o se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrógeno, radicales triorganosililo, y siloxanos en los que la geometría estructural del compuesto alrededor del doble enlace puede ser cis o trans.

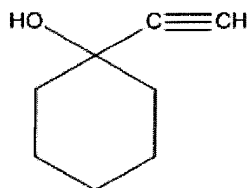
40 Más preferiblemente, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección tiene la siguiente fórmula:



Fórmula V

en la que R puede ser hidrógeno, alquilo, o un fenilo. R puede tener también la siguiente fórmula: C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, en la que x oscila de 2 a 10, e y oscila de 4 a 21.

Lo más preferible, el al menos un inhibidor del moldeo por inyección es un etinilciclohexanol de la siguiente fórmula:



45

Fórmula VI

El al menos un catalizador puede ser cualquier compuesto que contenga un metal de transición que facilite una reacción entre el grupo funcional vinílico en los polímeros vinilpolisiloxánicos y el grupo funcional de hidrógeno en los reticuladores de hidruro. Los catalizadores de metales de transición típicos son platino, rodio, rutenio, paladio, e iridio. Preferiblemente, el al menos un catalizador es un complejo de platino (un "catalizador de platino" o "compuesto de platino"). Cuando se requiere claridad óptica en la pieza moldeada final, el compuesto de platino se

50



puede seleccionar de aquellos que tienen la fórmula  $(PtCl_2Olefina)_2$  y  $H(PtCl_3Olefina)$ , como se describe en la patente U.S. nº 3.159.601. La olefina en las dos fórmulas previas puede ser casi cualquier tipo de olefina, pero es preferiblemente un alqueniлено que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un cicloalqueniлено que tiene de 5 a 7 átomos de carbono, o estireno. Las olefinas específicas utilizables en las fórmulas anteriores son etileno, propileno, los diversos isómeros de butileno, octileno, ciclopenteno, ciclohexeno, y ciclohepteno.

En otra realización, el material que contiene platino es un complejo de cloruro de platino con ciclopropano  $(PtCl_2C_3H_6)$ , descrito en la patente U.S. nº 3.159.662.

En todavía una realización adicional, el material que contiene platino puede ser un complejo formado por ácido cloroplatínico con hasta 2 moles por gramo de platino de un miembro seleccionado de la clase que consiste en alcoholes, éteres, aldehídos, y mezclas de los anteriores, como se describe en la patente U.S. nº 3.220.972.

En todavía otra realización, el catalizador de platino es un complejo de metilvinilo con platino, como se describe en las patentes U.S. nºs 3.715.334; 3.775.452; y 3.814.730, formado vía una reacción entre  $H_2PtCl_6 + 6H_2O +$  polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo. Preferiblemente, el catalizador de compuesto de platino, que contiene 10% de platino, se diluye hasta un complejo metilvinílico de platino al 1% hasta 0,1% en 99% hasta 99,9% de polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo.

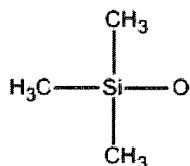
Componentes de la base de LSR opcionales pueden incluir al menos una carga, al menos un agente de liberación, y al menos un compuesto preestructurante. Las cargas se usan para obtener productos moldeados con elevada resistencia a la tracción. Los ejemplos de cargas incluyen: dióxido de titanio, litozona, óxido de cinc, silicato de circonio, aerogel de sílice, óxido de hierro, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, sílice pirolizada, sílice tratada con silazano, sílice precipitada, sílice tratada con organosiloxano y organosiloxano cíclico, fibras de vidrio, óxido de magnesio, óxido crómico, óxido de circonio, óxido de aluminio, cuarzo alfa, negro de humo, arcilla calcinada, asbesto, carbón, grafito, corcho, algodón, y fibras sintéticas.

Las cargas preferidas pueden ser sílice pirolizada o una sílice precipitada que se ha tratado superficialmente. En un método de tratamiento superficial, la sílice pirolizada o sílice precipitada se expone a organopolisiloxanos cíclicos bajo calor y presión. Un método adicional para tratar cargas es aquel en el que la sílice se expone a siloxanos o silanos en presencia de un compuesto amínico.

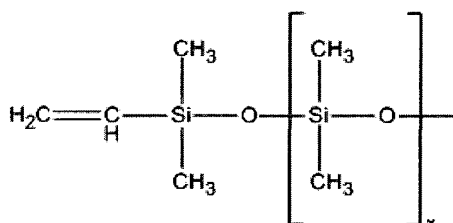
Otro método de tratamiento de la superficie de cargas de sílice emplea agentes de tratamiento de la superficie de tipo metilsilano o silazano. Las cargas de sílice pirolizada o precipitada tratada en la superficie con metilsilano o silazano exhiben la propiedad de producir compuestos de silicona bombeables, y también no incrementan excesivamente la baja viscosidad de la composición de silicona precursora líquida sin curar. Tras el curado, las sílices tratadas con silazano proveen una resistencia mejorada al desgarramiento al elastómero curado. Las patentes U.S. nºs 3.365.743 y 3.847.848 describen tales métodos.

Las cargas de sílice más preferidas son sílice pirolizada formada *in situ* con una superficie específica entre alrededor de  $100\text{ m}^2$  por gramo a alrededor de  $600\text{ m}^2$  por gramo, y lo más preferible entre alrededor de  $200\text{ m}^2$  por gramo a alrededor de  $400\text{ m}^2$  por gramo. La sílice pirolizada tratada *in situ* se produce cuando los silanoles en la superficie de la sílice pirolizada se encaperuzan con un átomo de silicio que contiene grupos colgantes alquílicos, arílicos o alquenilicos, mientras se componen con el polímero en la mezcladora. Este procedimiento puede utilizar hexametildisilazano, tetrametildivinildisilazano o un agente de encaperuzamiento de silanol adecuado conocido en la técnica, tal como trimetilsilanol y dimetilvinilsilanol, para tratar la carga.

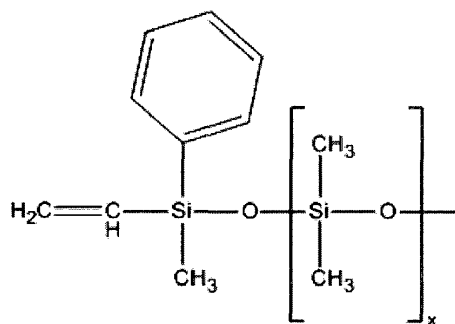
La sílice pirolizada puede tener una superficie con átomos de silicio a los que se enlazan grupos organosiloxano y grupos hidróxido. Los grupos organosiloxano enlazados a la superficie de la sílice pueden ser



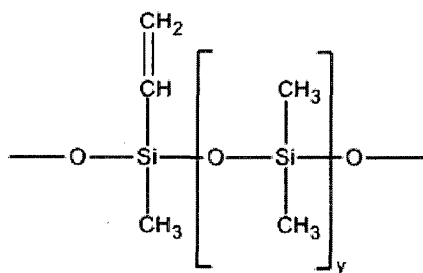
Fórmula VII(a)



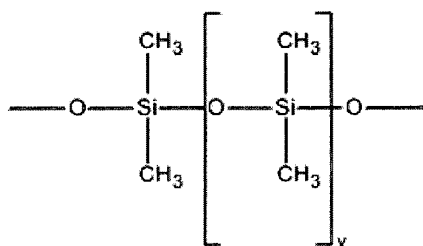
Fórmula VII(b)



Fórmula VII(c)



Fórmula VII(d)



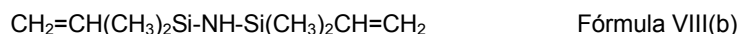
Fórmula VII(e)

5 en las que x oscila de 0 a 20 e y oscila de 1 a 10. Los grupos organosiloxano están presentes en la sílice en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,05 a 0,32 por ciento en peso de radicales vinílicos basado en el peso de la sílice, y están presentes en una relación en moles de manera que hay de 7 a 50 moles de grupo organosiloxano de Fórmula VII(a) por cada mol de grupo organosiloxano de Fórmula VII(b), VII(c), VII(d), VII(e), o mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, los grupos organosiloxano en la sílice son una combinación de Fórmula VII(a), VII(b), y grupos hidróxido cuyos x es 0 a 5, o una combinación de Fórmula VII(a), VII(d), y grupos hidróxido. La relación en moles de grupos trimetilsiloxi a grupos dimetilvinilsiloxi es 50:1 a 5:1. Los métodos para tratar sílice *in situ* son bien conocidos en la técnica. Los compuestos de tratamiento pueden incluir hexametildisilazano para la Fórmula VII(a); grupos organosiloxano, tetrametildivinildisilazano simétrico, hexametildisilazano que tiene la fórmula:



15 y tetrametildivinildisilazano que tiene la fórmula



20 para la Fórmula VII(b); grupos organosiloxano, dimetildifenildivinildisilazano simétrico para la Fórmula VII(c); grupos organosiloxano y polidiorganosiloxano bloqueado en el extremo con hidroxilo que tiene alrededor de 1 a alrededor de 5 unidades de metilvinilsiloxano y 1 a 10 unidades de dimetilsiloxano para la Fórmula VII(d); grupos organosiloxano, y polidiorganosiloxano bloqueado en el extremo con hidroxilo que tiene 1 a 10 unidades de dimetilsiloxano para la Fórmula VII(e).

25 Otros tratamientos para la carga de sílice pueden incluir polisiloxanos cíclicos, como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 2.938.009. Otro método para tratar cargas se describe en la patente U.S. nº 3.024.126. Las cargas también pueden ser cargas tratadas con silazano, según la patente U.S. nº 3.635.743. Estas cargas se utilizan generalmente en una concentración de 5 a 70 partes de carga tratada por cada 100 partes de polímero vinilsiloxánico. Más preferiblemente, la carga se utiliza en una concentración de 10 a 40 partes de carga por 100 partes de polímero vinilsiloxánico.

Las sílices de Fórmula VII se pueden preparar tratando sílice con compuestos organosiloxánicos, y mezclando

después la sílice tratada con los otros ingredientes de las sílices de Fórmula VII se pueden preparar en presencia de fluido polidimetilsiloxánico bloqueado en el extremo con triorganosiloxi, un método *in situ*. Tales métodos para tratar sílice son ampliamente conocidos en la técnica, y son aplicables a esta invención para preparar las sílices tratadas. En las patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.884.866; 4.162.243; y 5.928.564, y en Zumbum, Adhesion International 1993, Proceedings of the 16th Annual Meeting, p. 471-486, se describen métodos adicionales y tratamientos para cargas de sílice.

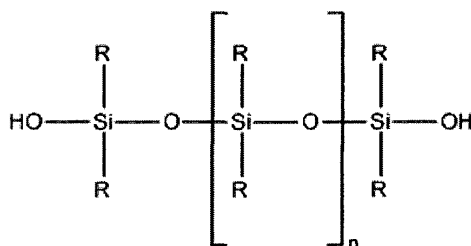
Se puede añadir fluido o resina de organopolisiloxano que contiene hidroxilo para mejorar las propiedades de desmoldeo y prolongar la vida útil de la composición de organopolisiloxano para moldeo por inyección líquido. Cuando la composición está presente la carga de sílice precipitada o carga de sílice pirolizada tratada con silazano, el fluido o resina de organopolisiloxano que contiene hidroxilo se puede añadir junto con la carga de sílice precipitada o la carga de sílice pirolizada para obtener una vida útil prolongada y una liberación del molde. Los fluidos de organopolisiloxano que contiene hidroxilo tienen una viscosidad de 5 a 100 centipoise a 25°C, y preferiblemente de 20 a 50 centipoise. Estos fluidos o resinas se pueden representar mediante la fórmula:



en la que R se define como antes, q puede oscilar de 0 a 3, preferiblemente de 0,5 a 2,0, r oscila de 0,005 a 2, y la suma de q y r oscila de 0,8 a 3,0. La sustitución hidroxílica en el fluido o resina de organopolisiloxano es principalmente una sustitución hidroxílica terminal. Las resinas de organopolisiloxano que contienen hidroxilo adecuadas tienen una viscosidad de 100 a 15.000 centipoise a 25°C, y preferiblemente de 100 a 1.000 centipoise.

Más preferiblemente, los agentes de liberación tienen la fórmula: MxQOH, en la que x oscila de 1 a 3, y M y Q se refieren a la nomenclatura explicada en la monografía de investigación de H.A. Liebhafsky, "Silicones Under the Monogram," publicada por la división de Wiley - Interscience de John Wiley and Sons, Nueva York (fecha de publicación 1978), en las páginas 99 y siguientes, MxQOH es una red de resina tridimensional que puede actuar como un agente de liberación de silicona. Los métodos de fabricación y la composición del agente de liberación MxQOH se pueden encontrar en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 4.160.858 y 4.239.877.

El al menos un compuesto preestructurante puede ser un fluido de hidroxiorganosiloxano de la siguiente fórmula:



Fórmula X

en la que R se define como antes, y n oscila de 0 a 10. Preferiblemente, el compuesto preestructurante es un polímero de polidimetilsiloxano detenido con dimetilsilanol de Fórmula X, en la que R son grupos metilo, y n oscila de 4 a 10. El compuesto preestructurante puede reaccionar con silanoles no tratados en la superficie de la carga tratada, provocando el espesamiento del compuesto durante la operación del compuesto, y evitando así la estructuración lenta del compuesto durante el almacenamiento a temperatura ambiente del producto a lo largo de muchos años.

En una realización, la relación de los componentes de la base puede variar dependiendo de las propiedades deseadas del producto curado final. Con respecto a los polímeros vinilsiloxánicos, la base puede contener todas las Fórmulas I-1, Fórmula I-2, Fórmula I-3, Fórmula I-4, Fórmula I-5, Fórmula I-6, o Fórmula I-7, o una combinación de cualquiera o de todas las Formulas I-1 - I-7. Si hay una mezcla de Fórmulas I-3 y I-4, preferiblemente hay 20 a 90 partes en peso, y más preferiblemente de 30 a 80 partes en peso de Fórmula I-3; y de 5 a 40 partes en peso, y más preferiblemente de 10 a 30 partes en peso de la Fórmula I-4. Tal mezcla puede dar como resultado que el producto curado tenga buenas propiedades de resistencia a la tracción, de alargamiento, y de resistencia al desgarro.

Con respecto a los reticuladores de hidruro de Fórmulas II-1 - II-3 y la resina de siloxano que contiene hidrógeno que contiene unidades monofuncionales y unidades tetrafuncionales, la base puede contener todas las Fórmulas II-3 o todas las resinas de siloxano que contiene hidrógeno, o una mezcla. Preferiblemente, los reticuladores de hidruro están presentes en 1 a 100 partes en peso por 100 partes de polímeros vinilsiloxánicos. Más preferiblemente, 1 a 50 partes en peso de los reticuladores de hidrógeno por 100 partes de polímeros vinilsiloxánicos.

La concentración de catalizador puede variar entre 0,1 partes por millón a 50 partes por millón, basado en el peso total del polímero vinilsiloxánico y el reticulador de hidruro. Preferiblemente, la concentración está entre 0,1 partes por millón a 10 partes por millón. La concentración de inhibidor puede oscilar entre 0 partes en peso de base a 3,0 partes en peso de base, y preferiblemente 0 partes en peso de base a 1,0 partes en peso de base. Opcionalmente, la carga puede estar presente en una cantidad entre 10 partes en peso de base a 40 partes en peso de base, y

preferiblemente entre 18 partes en peso de base y 30 partes en peso de base. Además, el agente de liberación puede estar presente en una cantidad entre 0 partes en peso de base a 5 partes en peso de base, y preferiblemente entre 0,2 partes en peso de base y 1,0 partes en peso de base. También es opcional el compuesto preestructurante. Éste puede estar presente en una cantidad de 0 partes en peso de base a 6 partes en peso de base, y preferiblemente entre 0,2 partes en peso de base y 1,0 partes en peso de base.

En otra realización, la base puede contener, por separado o como mezcla, polímeros vinilsiloxánicos de Fórmula I-5 - I-7, reticuladores de hidruro de Fórmula II-3 - II-7, y un inhibidor. Opcionalmente, la base puede contener cargas, agentes de liberación, y compuestos preestructurantes. Preferiblemente, la base puede contener la Fórmula I-5 - I-7 sola, o como una mezcla, en una concentración entre 20 y 90 partes en peso de base, y más preferiblemente 30 a 80 partes en peso de base. Con respecto a los reticuladores de hidruro de Fórmula II-3 - II-7, preferiblemente están presentes solos o como una mezcla, en 1 a 100 partes en peso por 100 partes de polímeros vinilsiloxánicos, y más preferiblemente 1 a 50 partes en peso por 100 partes de polímeros vinilsiloxánicos. La concentración de catalizador puede variar entre 0,1 partes por millón a 50 partes por millón, basado en el peso total del polímero vinilsiloxánico y el reticulador de hidruro. Preferiblemente, la concentración está entre 0,1 partes por millón a 10 partes por millón. La concentración de inhibidor puede oscilar entre 0 partes en peso de base a 2,5 partes en peso de base, y preferiblemente 0 partes en peso de base a 1,0 partes en peso de base. Opcionalmente, la carga puede estar presente en una cantidad entre 10 partes en peso de base y 40 partes en peso de base, y preferiblemente entre 18 partes en peso de base y 30 partes en peso de base. Además, el agente de liberación puede estar presente en una cantidad entre 0 partes en peso de base y 5 partes en peso de base, y preferiblemente entre 0,2 partes en peso de base y 1,0 partes en peso de base. También es opcional el compuesto preestructurante. Éste puede estar presente en una cantidad de 0 partes en peso de base a 6 partes en peso de base, y preferiblemente entre 0,2 partes en peso de base y 1,0 partes en peso de base.

En una realización preferida, la base puede contener la siguiente formulación – Formulación 1:

a) Fórmula I-5 a una viscosidad de 40.000 a 100.000 centipoise y a una concentración de 15 a 90 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 50 a 84 partes en peso de base, y lo más preferible, 60 a 68 partes en peso de base.

b) Fórmula I-6 a una viscosidad de 1000 centipoise y a una concentración de 0 a 10 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 2 a 6 partes en peso de base, y lo más preferible, 3 a 5 partes en peso de base.

c) Fórmula I-7 a una viscosidad de 400 centipoise y a una concentración de 0 a 12 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es alrededor de 2,5 a 8,0 partes en peso de base, y lo más preferible, 3 a 6 partes en peso de base.

d) Fórmula II-7 a una concentración de 0 a 5 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 0,75 a 1,6 partes en peso de base, lo más preferible, 1,0 a 1,3 partes en peso de base.

e) Fórmula II-4 a una concentración de 0 a 5 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 0,1 a 0,8 partes en peso de base, lo más preferible, 0,2 a 0,6 partes en peso de base.

f) Fórmula VI a una concentración de 0 a 2,5 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 0 a 1,0 partes en peso de base, lo más preferible, 0 a 0,5 partes en peso de base. El inhibidor se puede mezclar en (1) tetrametildivinilsiloxano; (2) tetrametiltetravinilciclosiloxano; y/o (3) polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo, y entonces se mezcla adicionalmente en un polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 500 centipoise a 5.000 centipoise para formar una mezcla madre de inhibidor.

g) Sílice pirolizada tratada *in situ*, tratada con hexametildilsilazano y tetrametildivinildisilazano, para formar una carga tratada en la superficie con un área de 200 m<sup>2</sup> por gramo a 400 m<sup>2</sup> por gramo, a una concentración de 10 a 40 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 18 a 30 partes en peso de base, lo más preferible, 20 a 28 partes en peso de base.

h) Un agente de liberación que tiene la fórmula M<sub>x</sub>Q<sup>OH</sup>, en la que x oscila de 1 a 3, a una concentración 0 a 5 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 0,2 a 1,0 partes en peso de base, lo más preferible, 0,3 a 0,8 partes en peso de base.

i) Fórmula X, en la que R son grupos metilo, y n oscila de 4 a 12, a una concentración de 0 a 6 partes en peso de base. Preferiblemente, la concentración es 0,2 a 1,0 partes en peso de base, lo más preferible, 0,3 a 0,8 partes en peso de base.

En aras de la conveniencia, en la TABLA 1, a continuación, se reproducen en forma tabular los intervalos de composición de la Formulación 1 enumerados anteriormente:

TABLA 1			
Formulación 1			
Componente	Partes en Peso de Base		
	Preferido	Más Preferido	Lo más preferido
Fórmula I-5 (vinilsiloxano)	15 - 90	50 - 84	60 - 68
Fórmula I-6 (vinilsiloxano)	0 - 10	2 - 6	3 - 5
Fórmula I-7 (vinilsiloxano)	0 - 12	2,5 - 8	3 - 6
Fórmula II-7 (reticulador)	0 - 5	0,75 - 1,6	1,0 - 1,3
Fórmula II-4 (reticulador)	0 - 5	0,1 - 0,8	0,2 - 0,6
Fórmula VI (inhibidor)	0 - 2,5	0 - 1,0	0 - 0,5
Sílice pirolizada tratada con hexametildisilazano y tetrametildivinildisilazano	10 - 40	18 - 30	20 - 28
Agente de liberación	0 - 5	0,2 - 1,0	0,3 - 0,8
Fórmula X (compuesto preestructurante)	0 - 6	0,2 - 1	0,3 - 0,8

5 Separado de la base de Formulación 1 está el catalizador, que puede ser complejo metilvinílico de platino entre 5% y 15% en (1) tetrametildivinilsiloxano; (2) tetrametiltetravinilciclosiloxano; y/o (3) polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo. Preferiblemente, el catalizador es complejo metilvinílico de platino de alrededor de 10% en cualquiera de las combinaciones anteriores de polímeros. El complejo metilvinílico preferido es platino al 10% en (1) tetrametildivinilsiloxano; (2) tetrametiltetravinilciclosiloxano; y/o (3) polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo, y mezclado entonces adicionalmente en un polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo de 500 centipoise a 5.000 centipoise, para formar una mezcla madre de catalizador. La concentración del catalizador de platino en la mezcla madre de catalizador está entre 0,1% y 2,0%, y preferiblemente entre 0,25% y 1,0%. La concentración del catalizador de Pt en el procedimiento de LSR está entre 0,1 ppm y 20 ppm de base, y preferiblemente 5 ppm a 15 ppm de base. La mezcla de catalizador/polímero vinilsiloxánico se alimenta directamente a los tornillos mezcladores/de transferencia de LSR, o se alimenta mediante una inyección en la línea de alimentación de base. Cuando se alimenta en la línea de alimentación de base, preferiblemente se inyecta en la línea de alimentación en un punto tan próximo como sea practicable al punto en el que la línea de alimentación de base se une al barril de la máquina de moldeo por inyección.

10 Cuando se usa una mezcla de reticuladores de hidruro de Fórmula II-4 y II-7, la relación de los dos reticuladores puede estar entre 1:6, y preferiblemente 1:3 de Fórmula II-4 a Fórmula II-7. Opcionalmente, se puede usar de forma separada un único hidruro de la Fórmula II-4 o de la Fórmula II-7.

20 Opcionalmente, el inhibidor y una porción de los polímeros vinilsiloxánicos se pueden eliminar de la base para obtener una mezcla madre de inhibidor, que se puede alimentar directamente a la máquina de moldeo por inyección, o se puede alimentar mediante un inyector a la línea de alimentación de base. La concentración del inhibidor en la mezcla madre de inhibidor está entre 0,1% y 3,0%, y preferiblemente entre 0,5% y 2,5%. Esta configuración opcional permite un mayor control cuando se fabrican piezas de diferentes tamaños, tiempos de curado, y propiedades físicas deseadas. Éstas, junto con otras configuraciones, se describen de forma más completa más abajo.

25 Los aditivos adicionales pueden incluir: mezclas madre de color, estabilizantes de la radiación UV, estabilizantes de la luz, aditivos autoadhesivos, aditivos antimicrobianos, estabilizantes térmicos, agentes de liberación, aditivos antiestáticos, aditivos ignífugos, aditivos de baja deformación remanente a la compresión, aditivos de ajuste de la dureza, aditivos que confieren resistencia a aceites, aditivos contra el endurecimiento por crespado, aditivos de desmoldeo, plastificantes, aditivos espesantes o que incrementan la consistencia, y agentes de soplado. Estos aditivos se pueden añadir: 1) a la base de caucho de silicona líquida; 2) a la mezcla madre de inhibidor; 3) a la mezcla madre de catalizador; 4) como una alimentación separada a la línea de alimentación de base; o 5) como una alimentación separada directamente en la máquina de moldeo por inyección.

35 Inesperadamente, el tornillo de transferencia de la máquina de moldeo por inyección proporciona un mezclamiento suficiente para mezclar a conciencia los componentes individuales usados en los procedimientos de la presente invención. Esto obvia la necesidad del premezclamiento, y de esta manera obvia la necesidad de un equipo caro

para lograr el premezclamiento.

También fue inesperado con los procedimientos de la presente invención el rendimiento casi instantáneo de piezas perfectamente moldeadas al poner en marcha el moldeo, en comparación con la puesta en marcha del procedimiento de LSR de dos partes estándar, que requiere que el procedimiento se ejecute durante 30 a 60 minutos (rellenado del procedimiento) antes de que se obtengan buenas piezas. En otras palabras, los procedimientos de la presente invención eliminan el gasto de tiempo y material que es inherente en los procedimientos de la técnica anterior. Esto es debido probablemente a: 1) la base de LSR premezclada, que contiene polímero vinílico y reticulador de hidruro en relaciones molares apropiadas y precisas; 2) la adición precisa y controlada de la mezcla madre de inhibidor; y 3) la adición precisa y controlada de la mezcla madre de catalizador.

Más abajo se describen, con referencia a las FIGS 1 – 11, los métodos para producir el producto de caucho de silicona moldeado.

La FIG. 1 muestra el procedimiento de LSR de dos partes estándar de la técnica anterior. Un tanque 100 de almacenamiento de base se conecta a una mezcladora estática 120 vía una bomba 105 de alimentación de base y una línea 106 de alimentación de base. El tanque 100 de almacenamiento de base contiene una mezcla de polímero vinilsiloxánico, sílice pirolizada amorfa tratada, y catalizador de platino (componente A), que se alimenta a la mezcladora estática 120 vía la bomba 105. Un tanque 110 de almacenamiento de la mezcla madre de hidruro está conectado a la mezcladora estática 120 vía una bomba 115 de alimentación de la mezcla madre de hidruro y una línea 116 de alimentación de la mezcla madre de hidruro. El tanque 110 de almacenamiento de la mezcla madre de hidruro contiene una mezcla de polímero vinilsiloxánico, sílice pirolizada amorfa tratada, reticulador de hidruro, e inhibidor (componente B), que se alimenta a la mezcladora estática 120 vía la bomba 115. La mezcladora estática 120 mezcla los componentes A y B, a la vez que transfiere la mezcla a una máquina 5 de moldeo por inyección al comienzo de la mezcladora 35. La mezcladora 35 transfiere el caucho de silicona líquida a una cavidad 40 de disparo de inyección. El caucho de silicona líquida en la cavidad 40 de disparo se transfiere entonces a un molde 45 calentado, en el que se cura a una temperatura de alrededor de 80°C a alrededor de 230°C, dependiendo del tamaño del molde, la especificación del curado, y las propiedades físicas deseadas.

La FIG. 2 muestra el procedimiento de LSR de una realización preferida, en el que la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de catalizador están separadas de la base de caucho de silicona líquida. Cada uno de la base de caucho de silicona líquida, de la mezcla madre de inhibidor, y de la mezcla madre de catalizador se alimenta por separado en la línea 200 de alimentación de base, que entonces alimenta al barril 35 de la máquina de moldeo por inyección en un único punto de entrada. El tanque 1 de almacenamiento de base está conectado al barril 35 de una máquina 5 de moldeo por inyección vía una bomba 10 de alimentación de base y un ajustador 15 opcional de la velocidad de alimentación de la composición de base. La velocidad de alimentación de base se puede controlar vía la bomba 10 de alimentación de base, el ajustador 15 de la velocidad de alimentación de base, o una combinación de ambos. La bomba de alimentación de base puede ser cualquier bomba de desplazamiento grande, tal como una bomba de transferencia Graco Bulldog 10:1. En la configuración de la FIG. 2, la base de caucho de silicona líquida contenida en el tanque 1 de almacenamiento de base puede comprender: a) al menos un polímero vinilsiloxánico y al menos un reticulador de hidruro; b) todos los componentes de a), más al menos una carga; c) todos los componentes de b), más al menos un compuesto preestructurante; o d) todos los componentes de c), más al menos un agente de liberación. El porcentaje en peso de polímero vinilsiloxánico mezclado con el reticulador de hidruro es 85% a 99%, y preferiblemente 95% a 99%. El tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor está conectado a la línea 200 de alimentación de base vía una bomba 55 de alimentación de mezcla madre de inhibidor, opcionalmente un ajustador 60 de la velocidad de alimentación de la composición de mezcla madre de inhibidor, y una línea 220 de alimentación de inhibidor. La bomba de alimentación de mezcla madre de inhibidor puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, una bomba de engranajes, una bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. La adición de al menos un polímero vinilsiloxánico a la mezcla madre de inhibidor es opcional, pero preferida. Si se añade, el porcentaje en peso de polímeros vinilsiloxánicos mezclados con el inhibidor se podría restar de los polímeros vinilsiloxánicos contenidos en la base. De este modo, el porcentaje en peso total de polímeros vinilsiloxánicos permanecería constante. En general, el porcentaje en peso de inhibidores mezclados con los polímeros vinilsiloxánicos es 0,1% a 3,0%, y preferiblemente 0,5% a 2,5%. Eliminar el inhibidor de la base permitiría un mayor control del operador cuando se obtengan diferentes piezas moldeadas. De forma similar, el tanque 20 de almacenamiento de catalizador también está conectado a la línea 200 de alimentación de base vía una bomba 25 de alimentación de catalizador, un ajustador 30 opcional de la velocidad de alimentación de catalizador, y una línea 210 de alimentación de catalizador. El caudal de catalizador se puede controlar vía la bomba 25 de alimentación de catalizador, el ajustador 30 de la velocidad de alimentación de catalizador, o una combinación de ambos. La bomba de alimentación de catalizador puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. En general, el porcentaje en peso de catalizador de platino mezclado con al menos un polímero vinilsiloxánico es 0,1% a 3,0%, y preferiblemente 1,0%. Al suministrarlos al barril 35 de la máquina de moldeo por inyección mediante la línea 200 de alimentación de base, la base de caucho de silicona líquida, la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de catalizador se mezclan en dicho barril 35 al operar la máquina 5 de moldeo por inyección.

La FIG. 3 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en la FIG. 2, excepto que la línea 200 de

alimentación de base alimenta a una mezcladora 130 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 220 de alimentación de inhibidor, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base y la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor se mezclan en la mezcladora. La mezcladora puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente.

La FIG. 4 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en la FIG. 3, excepto que la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 135 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base, la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor, y la mezcla madre de catalizador procedente del tanque 20 de almacenamiento de mezcla madre de catalizador se mezclan en la mezcladora. La mezcladora puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente.

La FIG. 5 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en las FIGS. 3 y 4, excepto que la línea 200 de alimentación de base alimenta a una primera mezcladora 130 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 220 de alimentación de inhibidor, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. Subsiguientemente, la línea 200 de alimentación de base alimenta a una segunda mezcladora 135 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base y la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor se mezclan en la primera mezcladora, que puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente, y la mezcla madre de catalizador procedente del tanque 20 de almacenamiento de mezcla madre de catalizador se mezcla entonces con la mezcla de base de caucho de silicona líquida y de mezcla madre de inhibidor mediante la segunda mezcladora 135 que, independientemente de la primera mezcladora 130, puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente.

La FIG. 9 muestra otra realización preferida, en la que el inhibidor se puede eliminar de la base y se puede alimentar separadamente en la mezcladora 35. El tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor está conectado a la máquina 5 de moldeo por inyección vía una bomba 55 de alimentación de mezcla madre de inhibidor, un ajustador 60 opcional de la velocidad de alimentación de la composición de mezcla madre de inhibidor, y una línea 220 de alimentación de inhibidor. La bomba de alimentación de mezcla madre de inhibidor puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. El porcentaje en peso de polímeros vinilsiloxánicos mezclados con el inhibidor se podría restar de los polímeros vinilsiloxánicos contenidos en la base. De este modo, el porcentaje en peso total de polímeros vinilsiloxánicos permanecería constante. En general, el porcentaje en peso de inhibidores mezclados con los polímeros vinilsiloxánicos es 0,1% a 3,0%, y preferiblemente 0,5% a 2,5%. La eliminación del inhibidor de la base permite un mayor control del operador cuando se obtienen diferentes piezas moldeadas. Como se describe anteriormente, la mezcladora puede ser una mezcladora estática, o una mezcladora de tipo tornillo (no mostrada), o la misma mezcladora de tornillo usada en la máquina 5 de moldeo por inyección.

La FIG. 10 es una realización adicional, en la que una alimentación separada de una porción de los polímeros vinilsiloxánicos se puede conectar a la mezcladora 35. El tanque 65 de almacenamiento de polímero vinilsiloxánico está conectado a la máquina 5 de moldeo por inyección vía una bomba 70 de alimentación de polímero vinilsiloxánico, un ajustador 75 opcional de la velocidad de alimentación de la composición, y una línea 230 de alimentación de polímero vinilsiloxánico. La bomba de alimentación de polímero vinilsiloxánico puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. Además, como se describe en la FIG. 10, el inhibidor se elimina de la base. Esto permite que el operador varíe la cantidad de inhibidor a la vez que mantiene constante el porcentaje en peso de polímeros vinilsiloxánicos vía la bomba 70 de alimentación separada.

La FIG. 11 es una variación de lo anterior, en la que la línea 230 de alimentación de polímero vinilsiloxánico separada se alimenta a la línea 220 de alimentación de inhibidor antes de la introducción en la mezcladora 35. Estas dos configuraciones permiten un control del operador incluso mayor.

La FIG. 12 muestra el procedimiento de LSR de una realización preferida, en el que la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de catalizador están separadas de la base de caucho de silicona líquida. Cada uno de la base de caucho de silicona líquida, la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de catalizador se alimenta por separado en la línea 200 de alimentación de base, que entonces se alimenta en el barril 35 de la máquina de moldeo por inyección en un único punto de entrada. El tanque 1 de almacenamiento de base está conectado al barril 35 de una máquina 5 de moldeo por inyección vía una bomba 10 de alimentación de base y un ajustador 15 opcional de la velocidad de alimentación de la composición de base. La velocidad de alimentación de base se puede controlar vía

la bomba 10 de alimentación de base, el ajustador 15 de la velocidad de alimentación de base, o una combinación de ambos. La bomba de alimentación de base puede ser cualquier bomba de desplazamiento grande, tal como una bomba de transferencia Graco Bulldog 10:1. En la configuración de la FIG. 12, la base de caucho de silicona líquida contenida en el tanque 1 de almacenamiento de base puede comprender: a) al menos un polímero vinilsiloxánico y al menos un reticulador de hidruro; b) todos los componentes de a) más al menos una carga; c) todos los componentes de b), más al menos un compuesto preestructurante; o d) todos los componentes de c), más al menos un agente de liberación. El porcentaje en peso de polímero vinilsiloxánico mezclado con el reticulador de hidruro es 85% a 99%, y preferiblemente 95% a 99%. El tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor está conectado a la línea 200 de alimentación de base vía una bomba 55 de alimentación de mezcla madre de inhibidor, opcionalmente un ajustador 60 de la velocidad de alimentación de la composición de mezcla madre de inhibidor, y una línea 220 de alimentación de inhibidor. La bomba de alimentación de mezcla madre de inhibidor puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. La adición de al menos un polímero vinilsiloxánico a la mezcla madre de inhibidor es opcional, pero preferida. Si se añade, el porcentaje en peso de polímeros vinilsiloxánicos mezclados con el inhibidor se podría restar de los polímeros vinilsiloxánicos contenidos en la base. De este modo, el porcentaje en peso total de polímeros vinilsiloxánicos permanecería constante. En general, el porcentaje en peso de inhibidores mezclados con los polímeros vinilsiloxánicos es 0,1% a 3,0%, y preferiblemente 0,5% a 2,5%. La eliminación del inhibidor de la base permite un mayor control del operador cuando se obtienen diferentes piezas moldeadas. El tanque 21 de almacenamiento de aditivo también está conectado a la línea 200 de alimentación de base vía una bomba 26 de alimentación de aditivo, un ajustador 31 opcional de la velocidad de alimentación de aditivo, y una línea 211 de alimentación de aditivo. La velocidad de alimentación de aditivo se puede controlar vía la bomba 26 de alimentación de aditivo, el ajustador 31 de la velocidad de alimentación de aditivo, o una combinación de ambos. La bomba 26 de alimentación de aditivo puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. El aditivo se puede seleccionar del grupo que consiste en mezclas madre de color, estabilizantes de la radiación UV, estabilizantes de la luz, aditivos autoadhesivos, aditivos antimicrobianos, estabilizantes térmicos, agentes de liberación, aditivos antiestáticos, aditivos ignífugos, aditivos de baja deformación remanente a la compresión, aditivos de ajuste de la dureza, aditivos que confieren resistencia a aceites, aditivos contra el endurecimiento por crespado, aditivos de desmoldeo, plastificantes, aditivos espesantes o que incrementan la consistencia, agentes de soplado, y sus combinaciones. De forma similar, el tanque 20 de almacenamiento de catalizador también está conectado a la línea 200 de alimentación de base vía una bomba 25 de alimentación de catalizador, un ajustador 30 opcional de la velocidad de alimentación de catalizador, y una línea 210 de alimentación de catalizador. La velocidad de alimentación de catalizador se puede controlar vía la bomba 25 de alimentación de catalizador, el ajustador 30 de la velocidad de alimentación de catalizador, o una combinación de ambos. La bomba 25 de alimentación de catalizador puede ser cualquier bomba de desplazamiento de pistón pequeña, bomba de engranajes, bomba microinyectora de movimiento, u otra bomba de desplazamiento positivo. En general, el porcentaje en peso de catalizador de platino mezclado con al menos un polímero vinilsiloxánico es 0,1% a 3,0%, y preferiblemente 1,0%. Al suministrarlos al barril 35 de la máquina de moldeo por inyección vía la línea 200 de alimentación de base, la base de caucho de silicona líquida, la mezcla madre de inhibidor, el aditivo y la mezcla madre de catalizador se mezclan en dicho barril 35 al hacer funcionar la máquina 5 de moldeo por inyección.

La FIG. 13 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en la FIG. 12, excepto que la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 135 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base, la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor, el aditivo procedente del tanque 21 de almacenamiento de mezcla madre de aditivo, y la mezcla madre de catalizador procedente del tanque 20 de almacenamiento de mezcla madre de catalizador se mezclan en la mezcladora. La mezcladora puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente.

La FIG. 14 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en la FIG. 13, excepto que la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 130 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de inhibidor y la mezcla madre de aditivo entran en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 220 de alimentación de inhibidor y la línea 211 de alimentación de aditivo (respectivamente), y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base, la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor, y la mezcla madre de aditivo procedente del tanque de almacenamiento de mezcla madre de se mezclan en la mezcladora 130. La mezcladora puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente. Después, al igual que en la FIG. 13, la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 135 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador.

La FIG. 15 muestra otra realización preferida, similar a la mostrada en la FIG. 14, excepto que la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 131 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla



5 madre de inhibidor entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 220 de alimentación de inhibidor, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de aditivo y la mezcla madre de catalizador entran en la línea 200 de alimentación vía la línea 211 de alimentación de aditivo y la línea 210 de alimentación de catalizador, respectivamente. De este modo, la base de caucho de silicona líquida procedente del tanque 1 de almacenamiento de base y la mezcla madre de inhibidor procedente del tanque 50 de almacenamiento de mezcla madre de inhibidor se mezclan en la mezcladora 131. La mezcladora puede ser una mezcladora estática, una mezcladora dinámica, o un “orificio” como se describe anteriormente. Después, al igual que en la FIG. 14, la línea 200 de alimentación de base alimenta a una mezcladora 130 después de que – o por debajo del punto en el que – la mezcla madre de aditivo entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 211 de alimentación de aditivo, y antes de que – o por encima del punto en el que – la mezcla madre de catalizador entra en la línea 200 de alimentación de base vía la línea 210 de alimentación de catalizador.

10 Como apreciarán aquellos que tienen pericia normal en la técnica relevante, las mezcladoras 130, 131 y 135 se pueden variar más allá de lo que se muestra mediante las figuras. Por ejemplo, las FIGS. 13-15 muestran las posiciones relativas de las mezcladoras 130, 131, y 135. Alguien de pericia normal en la técnica reconocerá fácilmente que (por ejemplo) la disposición de las mezcladoras en la FIG. 15 se puede alterar para eliminar la mezcladora 135 sola, la mezcladora 130 sola, ambas mezcladoras 130 y 135, o ambas mezcladoras 131 y 135; estas disposiciones de las mezcladoras están dentro del alcance de la presente invención.

15 Las composiciones de base descritas anteriormente, junto con la introducción del catalizador, inhibidor, y/o reticulador de hidruro en el punto de mezclamiento, disminuye la variabilidad de las piezas, mejora la calidad, acorta el tiempo de curado, y reduce los costes de equipo. También permite que la velocidad de curado del caucho de silicona líquida y las propiedades físicas del caucho de silicona curado se ajusten fácilmente modificando la relación de base, catalizador, inhibidor, y/o reticulador de hidruro.

**EJEMPLO 1**

Propiedades físicas de una lámina de caucho de silicona líquida estándar

25 Este EJEMPLO 1 describe las propiedades físicas de una lámina de caucho de silicona líquida estándar de ASTM D395 de 15,24 cm por 15,24 cm por 0,19 cm curada a 5 minutos a 177°C (350°F) usando la Formulación 1 a diversas concentraciones de inhibidor, y las compara frente a las propiedades físicas de una lámina idéntica obtenida vía un procedimiento de LSR de dos partes estándar que empleó los mismos componentes en la Formulación 1 y 100% de inhibidor. Los datos se muestran en la TABLA 2, a continuación (en la que 1 lb/in = 0,175 N/mm, y 1 lb/in<sup>2</sup> = 0,0069 N/mm<sup>2</sup>):

**TABLA 2**

<b>Propiedades Físicas</b>	<b>Procedimiento de LSR de Dos Partes Estándar</b>	<b>Única Base de LRS con 100% del Inhibidor</b>	<b>Única Base de LRS con 50% del Inhibidor</b>	<b>Única Base de LRS con 25% del Inhibidor</b>
Dureza (Shore A)	49	47	48	49
Desgarro (lb/in)	270	279	302	297
Tracción (lb/in <sup>2</sup> )	1375	1403	1347	1282
Alargamiento (%)	610	547	689	637
Módulo 100% (lb/in <sup>2</sup> )	324	345	276	288
Módulo 200% (lb/in <sup>2</sup> )	528	566	469	486
Módulo 300% (lb/in <sup>2</sup> )	709	771	625	650

35 Como se puede ver a partir de la TABLA 2, se pueden obtener virtualmente las mismas propiedades físicas de curado por calor usando una única base de LSR que contiene polímero vinílico premezclado, y sílice, con concentraciones variables de inhibidor (25%, 50%, y 100% de la concentración de inhibidor encontrada en el procedimiento de LSR de dos partes estándar), y añadiendo el catalizador por separado.

**EJEMPLO 2**

Perfil de curado mediante MDR

- 5 Este EJEMPLO 2 describe el perfil de curado mediante MDR a 115°C usando la Formulación 1 a diversas concentraciones de inhibidor, en comparación con el perfil de curado mediante MDR de un procedimiento de LSR de dos partes estándar que usa los mismos componentes en la Formulación 1 y 100% de inhibidor. Los datos se muestran en la TABLA 3, a continuación (1 in.-lbs. = 0,113 N-m)

<b>TABLA 3</b>				
<b>Perfil de Curado por MDR a 115°C</b>	<b>Procedimiento de LSR de Dos Partes Estándar</b>	<b>Única Base de LSR con 100% del Inhibidor</b>	<b>Única Base de LRS con 50% del Inhibidor</b>	<b>Única Base de LRS con 25% del Inhibidor</b>
t <sub>2</sub> (min.)	0,88	0,47	0,29	0,22
t <sub>10</sub> (min.)	0,98	0,55	0,36	0,29
t <sub>50</sub> (min.)	1,15	0,69	0,47	0,39
t <sub>90</sub> (min.)	1,75	0,95	0,63	0,50
Tiempo a velocidad pico (min.)	1,22	0,78	0,57	0,49
Velocidad pico (in.-lbs./min.)	30,69	34,56	38,65	43,27
MH (in.-lbs.)	13,31	12,75	11,51	11,60
ML (in.-lbs.)	0,01	0,00	0,00	0,02

- 10 Como se muestra mediante los datos de la TABLA 3, las velocidades de curado se modifican fácilmente alterando la concentración de inhibidor. Como se usa anteriormente, "t<sub>x</sub>", en el que "x" es un número entero, representa el tiempo requerido para obtener "x"% del curado o reticulación total, expresado en minutos.

Tomados juntos, los datos de la TABLA 2 y TABLA 3 demuestran el resultado inesperado de que las composiciones y métodos de la presente invención proveen al usuario final con un amplio intervalo de tiempos de curado (TABLA 3) sin el sacrificio concomitante de las propiedades físicas (TABLA 2).

**EJEMPLO 3**

- 15 Ensayo de moldeo: Tapa de caucho de silicona

- 20 Este EJEMPLO 3 es un ensayo de moldeo de una tapa de caucho de silicona de 183 gramos con un diámetro de 8,225 cm y una altura de 5,715 cm. El tiempo de ciclo de producción normal y la temperatura usando un procedimiento de LSR de dos partes estándar fue 250 segundos a 148°C (300°F). Usando la única base de LSR de la Formulación 1 con 50% de inhibidor, este tiempo de ciclo se redujo de 250 segundos a 150 segundos sin la necesidad de ninguna cocción posterior. Se puede lograr un buen curado por debajo de 150 segundos – hasta tan bajo como 75 segundos – a lo largo de la sección más gruesa de esta pieza, con una cocción posterior durante 5 minutos a 204°C (400°F), sin ningún signo de deformación.

**EJEMPLO 4**

Ensayo de moldeo: Almohadilla de caucho de silicona de 96 pocillos

- 25 Este EJEMPLO 4 es un ensayo de moldeo de una almohadilla de caucho de silicona de 96 pocillos con una longitud de 11,2 cm y una anchura de 7,62 cm, y 96 protuberancias individuales de 0,94 cm de grosor que se extienden fuera de la base delgada. El ciclo de producción de LSR de dos partes estándar para esta pieza fue 35 segundos a 132,2°C (270°F). Con la única base de LSR de la Formulación 1 con 50% de inhibidor, el tiempo de curado disminuyó hasta 4 segundos a una temperatura de 190,6°C (375°F). Además, el tiempo de ciclo global por pieza se redujo hasta 24 segundos, en comparación con 60 segundos con el procedimiento de LSR de dos partes estándar.
- 30

**EJEMPLO 5**

Ensayo de moldeo: Diafragma de extractor de leche

5 Este EJEMPLO 5 es un ensayo de moldeo de un diafragma de caucho de silicona de LSR de 15,7 gramos para un extractor de leche para bebés producido en un molde de canales fríos de ocho cavidades, en el que se retiran automáticamente ocho piezas del molde cada ciclo de moldeo por inyección. El ciclo de producción total normal usando un producto de LSR de dos partes estándar es 50,7 segundos a 162,8°C (325°F). Usando la única base de LSR de la Formulación 1 con 25% de inhibidor, el tiempo del ciclo total disminuyó hasta 30,7 segundos a 162,8°C (325°F), sin la necesidad de ninguna cocción posterior. Esto da como resultado un incremento del cuarenta por ciento en la producción de producto curado, y un ahorro de 24% de coste/pieza cuando se tienen en cuenta todos los factores.

10 Además de los tiempos reducidos del ciclo de moldeo, este sistema ofrece las ventajas de una única base con los componentes vinílico y de hidruro premezclados. Esto elimina una bomba y la variabilidad y errores del bombeo y mezclado de LSR A y B, así como controla la velocidad de curado al permitir al operador del molde controlar el nivel de inhibidor en la máquina de moldeo por inyección. En resumen, esta invención representa un método más consistente y más rápido para producir piezas de LSR moldeadas de silicona.

**EJEMPLO 6**

15 Comparación de ensayos de moldeo

Este EJEMPLO 6 describe y compara las propiedades de piezas de silicona producidas vía técnicas de LSR de dos partes estándar y un procedimiento de la presente invención. Como se muestra mediante la TABLA 4, a continuación, se comparó la producción de piezas con un amplio intervalo de dimensiones y pesos. El durómetro (dureza) de los materiales de silicona usados varió de 20 a 70 Shore A.

<b>TABLA 4</b>						
	<b>Pieza para preparación de alimento</b>	<b>Diafragma de bomba</b>	<b>Bombilla médica</b>	<b>Casco amortiguador, sin cocción posterior</b>	<b>Casco amortiguador, con cocción posterior</b>	<b>Pieza de tubo de caucho de silicona sólida</b>
Altura (cm)	8,0	2,8	9,3	2,7	2,7	-----
Anchura(cm)	5,0	5,8	-----	5,5	5,5	-----
Grosor (cm)	0,25	-----	-----	-----	-----	-----
Diámetro (cm)	-----	6,7	5,9	6,8	6,8	4,0
Longitud (cm)	-----	-----	-----	-----	-----	24,5
Peso de la pieza (g)	23,7	15,6	47,4	181,4	181,4	422,4
Dureza (Shore A)	70	50	50	50	50	20
Tiempo del Ciclo de Moldeo de LSR de Dos Partes Estándar (segundos)	42	51	32	235	200	249
Tiempo del Ciclo de Moldeo Seleccionado de LSR (segundos)	19	31	15	150	95	175
Reducción del tiempo del ciclo (%)	55,0	39,2	53,1	36,2	52,5	29,7
Nivel de inhibidor (% de LSR estándar)	27,5	6,25	6,25	6,25	6,25	50,0

5 Los resultados claves son las diferencias en los ciclos de moldeo en el entorno de producción real entre el Ciclo de Moldeo de LSR de Dos Partes Estándar y el Ciclo de Moldeo Seleccionado de LSR. Dependiendo de la pieza y el equipo usado, la reducción del tiempo del ciclo estuvo entre 29,7% y 55%. La reducción del tiempo del ciclo es solamente una de las ventajas de la presente invención. Además, se obtienen, vía los materiales y métodos de la presente invención: piezas de mayor calidad, menos residuos, eliminación de problemas de tiempo de vida a la temperatura ambiente, y consistencia mejorada de la producción de piezas.

10 La velocidad más rápida de curado, como se muestra en la TABLA 4, es debida a la reducción controlada del nivel de inhibidor en el sistema. La fila inferior de la tabla, etiquetada "Nivel de Inhibidor (% de LSR estándar)", muestra que el inhibidor se puede reducir hasta solamente 6,25% de lo que normalmente se añade a un ciclo de moldeo de LSR de dos partes estándar. Dependiendo del tamaño de la pieza, sin embargo, se añaden mayores cantidades de inhibidor (por ejemplo, 27,5% y 50% de la cantidad estándar), aunque esta mayor cantidad es todavía menor que la que se usa en sistemas de moldeo de LSR de dos partes estándar (incluso la pieza de 422 g muy grande – la columna etiquetada "Parte de Tubo de Caucho de Silicona Sólida" de la TABLA 4 – que requiere un tiempo de llenado del molde prolongado. En resumen, las composiciones y métodos de la presente invención proporcionan al usuario un control mucho mayor con respecto al procedimiento de moldeo que los ciclos de moldeo de LSR de dos partes estándar de la técnica anterior, que emplean niveles de inhibidor fijos.

20 Se entenderá que cada uno de los elementos descritos anteriormente, o dos o más juntos, también pueden encontrar una aplicación útil en otros tipos de métodos que difieran del método descrito anteriormente. Sin análisis adicional, lo anterior revelará así completamente la esencia de la presente invención que otros pueden, aplicando el conocimiento actual, adaptarla fácilmente para diversas aplicaciones sin omitir características que, desde el punto de vista de la técnica anterior, constituyen justamente las características esenciales de los aspectos genéricos o específicos de esta invención expuesta en las reivindicaciones anejas. Las realizaciones anteriores se presentan solamente a título de ejemplo; el alcance de la presente invención estará limitado solamente por las siguientes reivindicaciones.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un producto de caucho de silicona moldeado, que comprende:

a) alimentar en una línea de alimentación de base una base de caucho de silicona líquida que comprende:

i) al menos un polímero vinilsiloxánico; y

ii) al menos un reticulador de hidruro;

b) alimentar en una línea de alimentación de catalizador una mezcla madre de catalizador que comprende:

i) al menos un catalizador; y

ii) opcionalmente, al menos un polímero vinilsiloxánico;

c) alimentar en una línea de alimentación de inhibidor una mezcla madre de inhibidor que comprende:

i) al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido; y

ii) opcionalmente, al menos un polímero vinilsiloxánico;

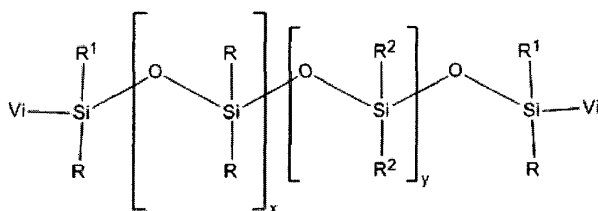
d) opcionalmente alimentar en una línea de alimentación de aditivo opcional un al menos un aditivo opcional;

e) dirigir dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de catalizador y dicha mezcla madre de inhibidor, y opcionalmente dirigir dicho al menos un aditivo opcional, al barril de una máquina de moldeo por inyección;

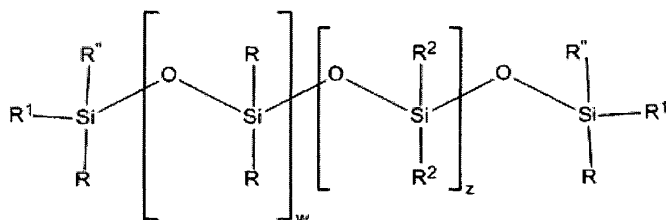
f) operar dicha máquina de moldeo por inyección, mezclando de ese modo dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de catalizador, dicha mezcla madre de inhibidor opcional, y dicho al menos un aditivo opcional; y

g) curar por calor dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de catalizador, dicha mezcla madre de inhibidor, y dicho al menos un aditivo opcional, mezclados.

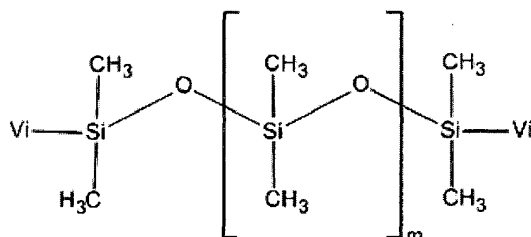
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un polímero vinilsiloxánico de dicha base de caucho de silicona líquida, dicha mezcla madre de catalizador, y dicha mezcla madre de inhibidor, se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



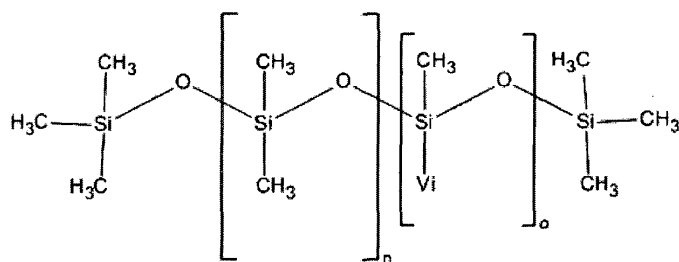
(Fórmula I-3)



(Fórmula I-4)

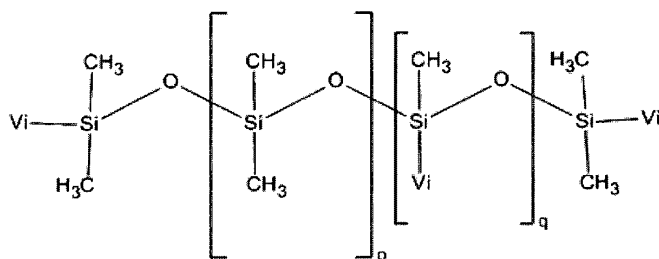


(Fórmula I-5)



(Fórmula I-6);

y

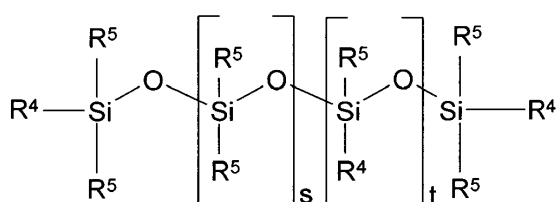


(Fórmula I-7)

y sus combinaciones, en las que:

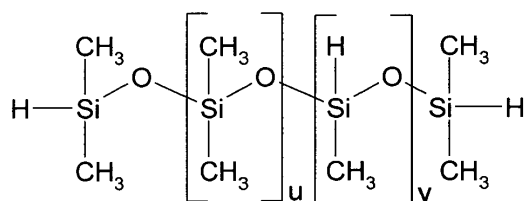
- 5 a) el radical R se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados;
- b) el radical R<sup>1</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, y radicales arilo mononucleares;
- 10 c) el radical R<sup>2</sup> se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en un radical alquilo, un radical arilo mononuclear, un radical alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, un radical fenilo, alqueno inferior de 2 a 8 átomos de carbono, y un grupo vinilo;
- d) el radical R<sup>3</sup> se selecciona, independientemente, de los mismos grupos que el radical R<sup>1</sup>;
- e) Vi representa vinilo;
- f) m es un número entero de 100 a 10.000;
- 15 g) n es un número entero de 100 a 400;
- h) o es un número entero de 2 a 8;
- i) p es un número de 100 a 200;
- j) q es un número entero de 5 a 15;
- k) w es un número entero de 0 a 500;
- 20 l) x es un número entero de 100 a 10.000;
- m) y es un número entero de 0 a 300; y
- n) z es un número entero de 0 a 200.

3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho al menos un reticulador de hidruro se selecciona del grupo que consiste en:

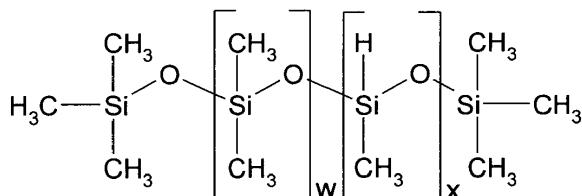


(Fórmula II-3),

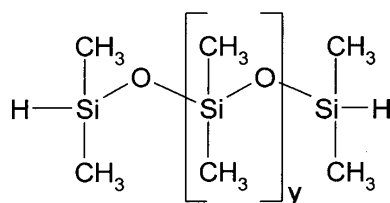
25



(Fórmula II-4),



(Fórmula II-5),



(Fórmula II-6),



(Fórmula II-7),

5 y sus combinaciones, en las que:

a) cada  $R^4$  se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados;

b) cada radical  $R^5$  se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados;

10 c) s es un número entero de 1 a 1000;

d) t es un número entero de 5 a 200;

e) u es un número entero de 14 a 30;

f) v es un número entero de 12 a 21;

g) w es un número entero de 2 a 8;

15 h) x es un número entero de 3 a 9;

i) y es un número entero de 5 a 15;

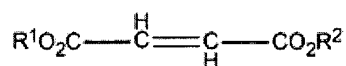
j) M es trimetilsililo monofuncional o  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ ;

k) H es hidrógeno; y

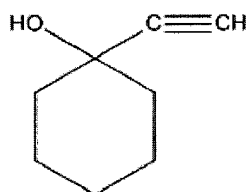
l) Q es dióxido de silicio tetrafuncional o  $SiO_{4/2}$ .

20 4. El método de la reivindicación 3, en el que dicho al menos un catalizador es un complejo de platino formado a partir de una reacción entre  $H_2PtCl_6 + 6H_2O +$  polímero de polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilo.

5. El método de la reivindicación 4, en el que dicho al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido de dicha mezcla madre de inhibidor se selecciona del grupo que consiste en:



(Fórmula III);



(Fórmula VI);

y sus combinaciones, en las que:

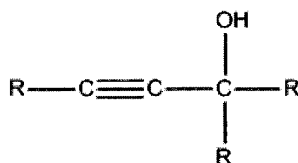
a) R<sup>1</sup> tiene la fórmula:



5 b) R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en:



hidrógeno; radicales triorganosililo; siloxanos; y



(Fórmula V)

10 c) R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en: radicales hidrocarbonados divalentes que consisten en radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo; radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados clorados; y radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados bromados;

30 d) R<sup>4</sup> se selecciona del grupo de radicales monovalentes que consisten en: hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales cicloalquilo lineales o ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalqueno lineales o ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalquino lineales o ramificados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquilo lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados clorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alqueno lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados fluorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales alquino lineales o ramificados bromados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi fluorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi clorados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales hidrocarbonoxi bromados que contienen al menos dos átomos de carbono; radicales arilo; radicales alquilarilo lineales o ramificados; radicales arilo fluorados; radicales arilo clorados; radicales arilo bromados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados fluorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados clorados; radicales alquil-, alquenoil- o alquilarilo lineales o ramificados bromados;



ramificados clorados; radicales alquil-, alqueni- o alquilarilo lineales o ramificados bromados; y radicales triorganosililo; y

e) R se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno; alquilo; fenilo; y  $C_xH_y$ , en el que x es un número entero de 2 a 10, e y es un número entero de 4 a 21.

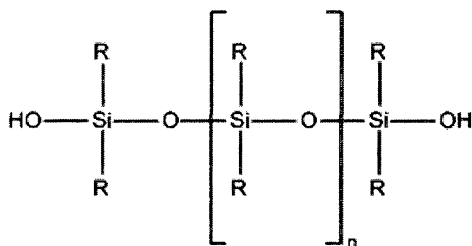
5 6. El método de la reivindicación 5, en el que dicho al menos un aditivo opcional se selecciona del grupo que consiste en mezclas madre de color, estabilizantes de la radiación UV, estabilizantes de la luz, aditivos autoadhesivos, aditivos antimicrobianos, estabilizantes térmicos, agentes de liberación, aditivos antiestáticos, aditivos ignífugos, aditivos de baja deformación remanente a la compresión, aditivos de ajuste de la dureza, aditivos que confieren resistencia a aceites, aditivos contra el endurecimiento por crespado, aditivos de desmoldeo, 10 plastificantes, aditivos que incrementan el espesamiento o la consistencia, agentes de soplado, y combinaciones de los mismos.

7. El método de la reivindicación 1, en el que dicha base de caucho de silicona líquida comprende además al menos una carga.

15 8. El método de la reivindicación 7, en el que dicha carga es sílice pirolizada tratada *in situ*, tratada con hexametildisilazano y tetrametildivinildisilazano.

9. El método de la reivindicación 7, en el que dicha base de caucho de silicona líquida comprende además al menos un compuesto preestructurante.

10. El método de la reivindicación 9, en el que dicho al menos un compuesto preestructurante tiene la fórmula:



20 en la que:

a) R se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados monovalentes, y radicales hidrocarbonados monovalentes halogenados; y

b) n es un número entero de 0 a 12.

25 11. El método de la reivindicación 9, en el que dicha base de caucho de silicona líquida comprende además al menos un agente de liberación.

12. El método de la reivindicación 11, en el que dicho al menos un agente de liberación tiene la fórmula  $M_xQ^{OH}$ , en la que x es un número entero de 1 a 3.

30 13. El método de la reivindicación 1, en el que dicha línea de alimentación de base alimenta al barril de la máquina de moldeo por inyección, y dicha línea de alimentación de catalizador alimenta a dicha línea de alimentación de base.

14. El método de la reivindicación 1, en el que dicha base de caucho de silicona líquida comprende además al menos un inhibidor del moldeo por inyección líquido.

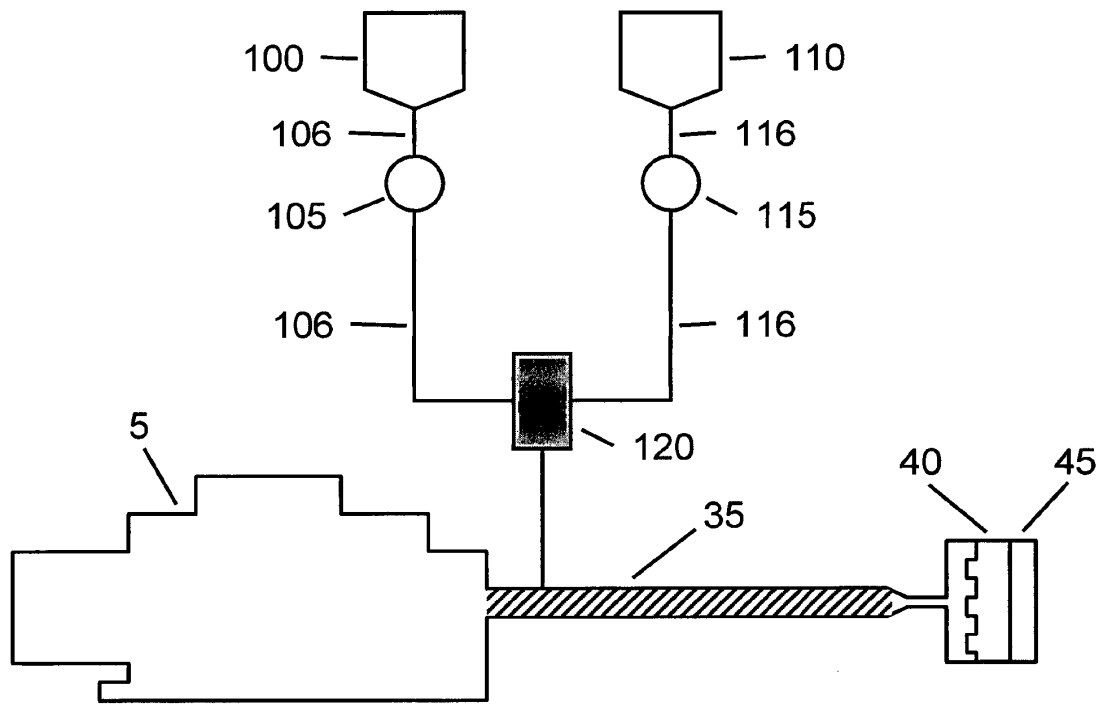
15. El método de la reivindicación 13, en el que dicha línea de alimentación de inhibidor alimenta a la línea de alimentación de base.

35 16. El método de la reivindicación 13 o 15, en el que dicha línea de alimentación de aditivo opcional alimenta a la línea de alimentación de base.

17. El método de la reivindicación 1, en el que, después de que la línea de alimentación de catalizador, la línea de alimentación de inhibidor y la línea de alimentación de aditivo opcional han alimentado a la línea de alimentación de base, la línea de alimentación de base alimenta a una mezcladora.

40 18. El método de la reivindicación 1, en el que: a) la línea de alimentación de base alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección; b) la línea de alimentación de catalizador alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección; c) la línea de alimentación de inhibidor alimenta por separado al barril de la máquina de moldeo por inyección; y d) la línea de alimentación de aditivo opcional alimenta por separado al barril de

la máquina de moldeo por inyección.



TÉCNICA ANTERIOR

FIG. 1

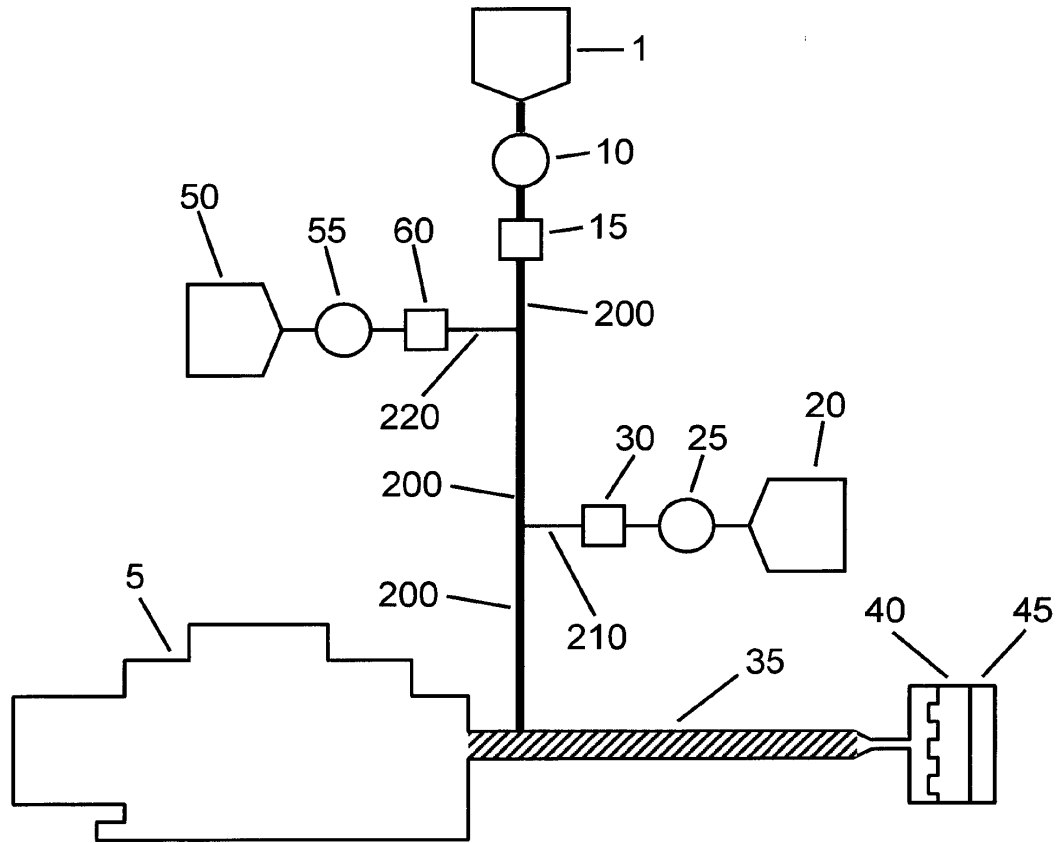


FIG. 2

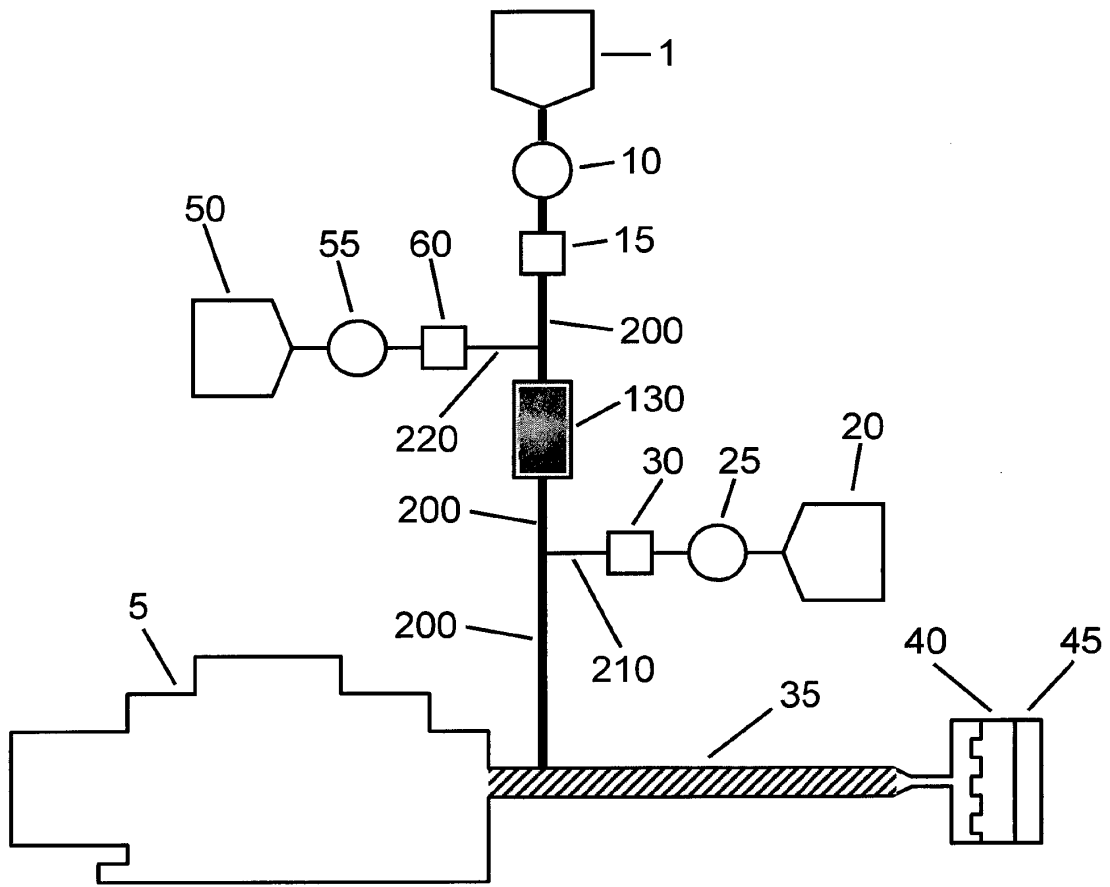


FIG. 3

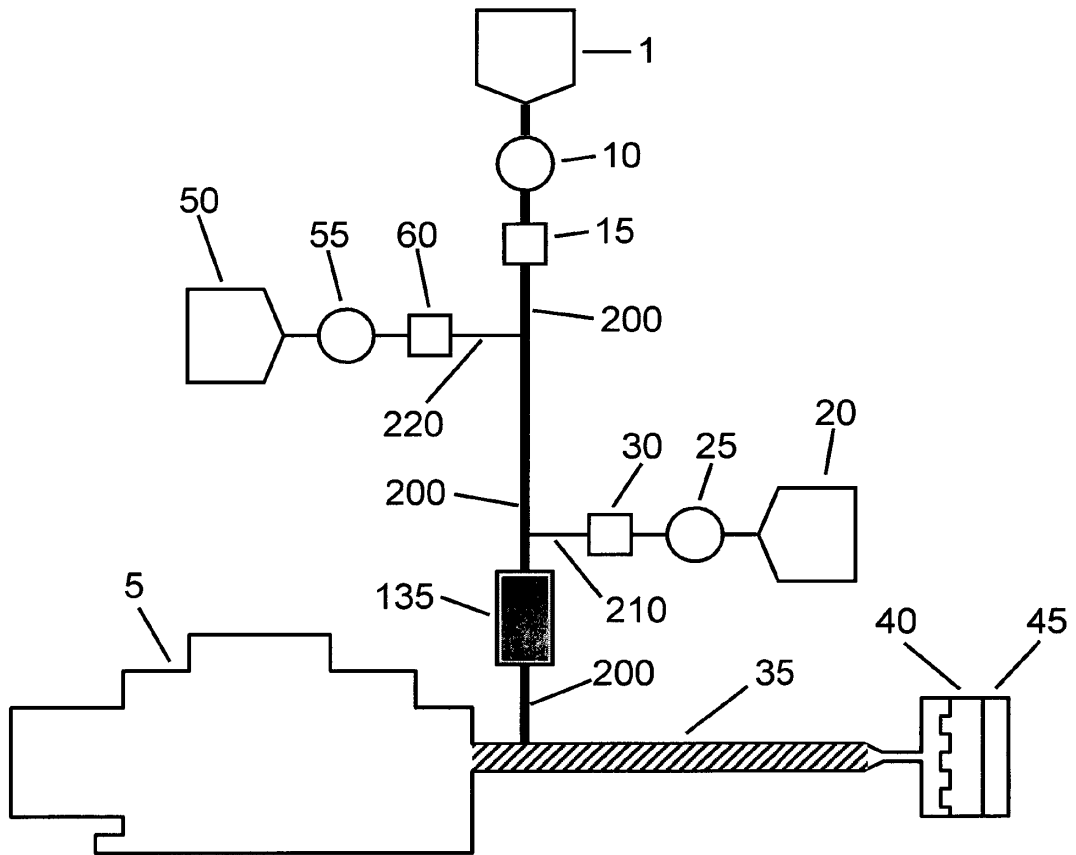


FIG. 4

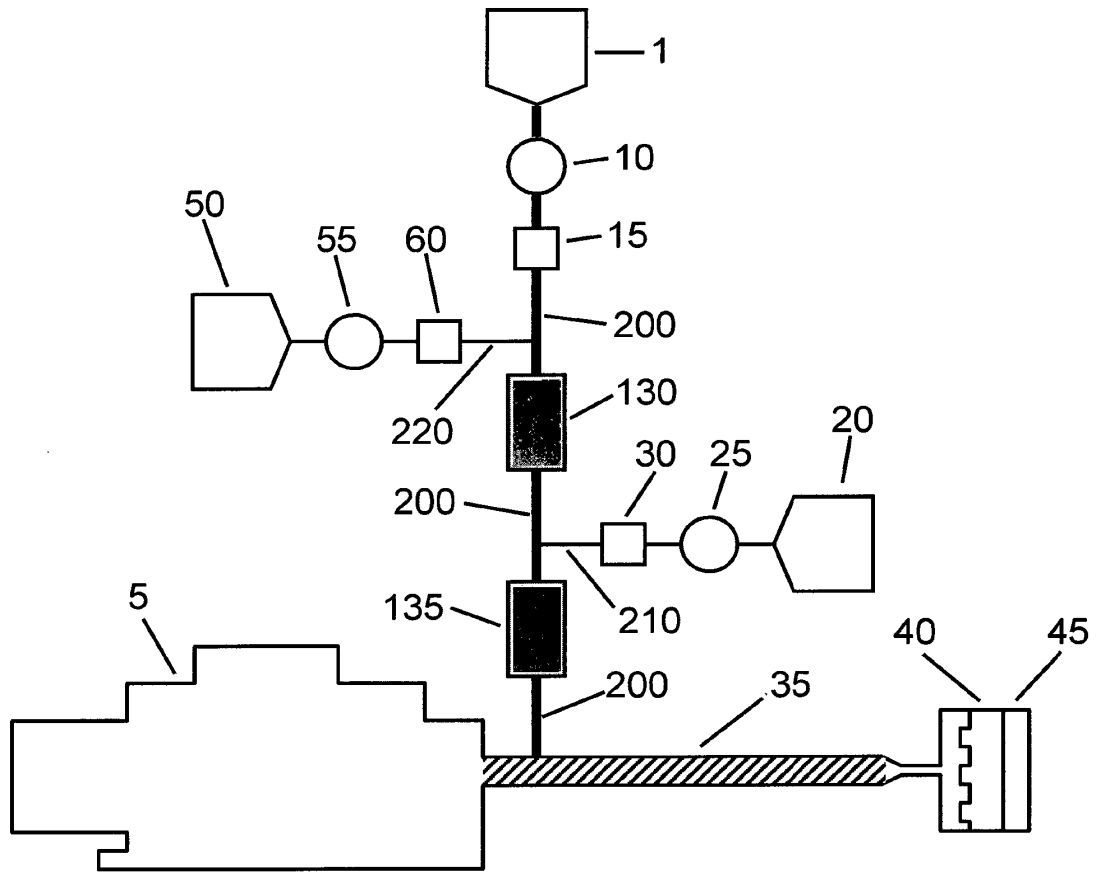


FIG. 5

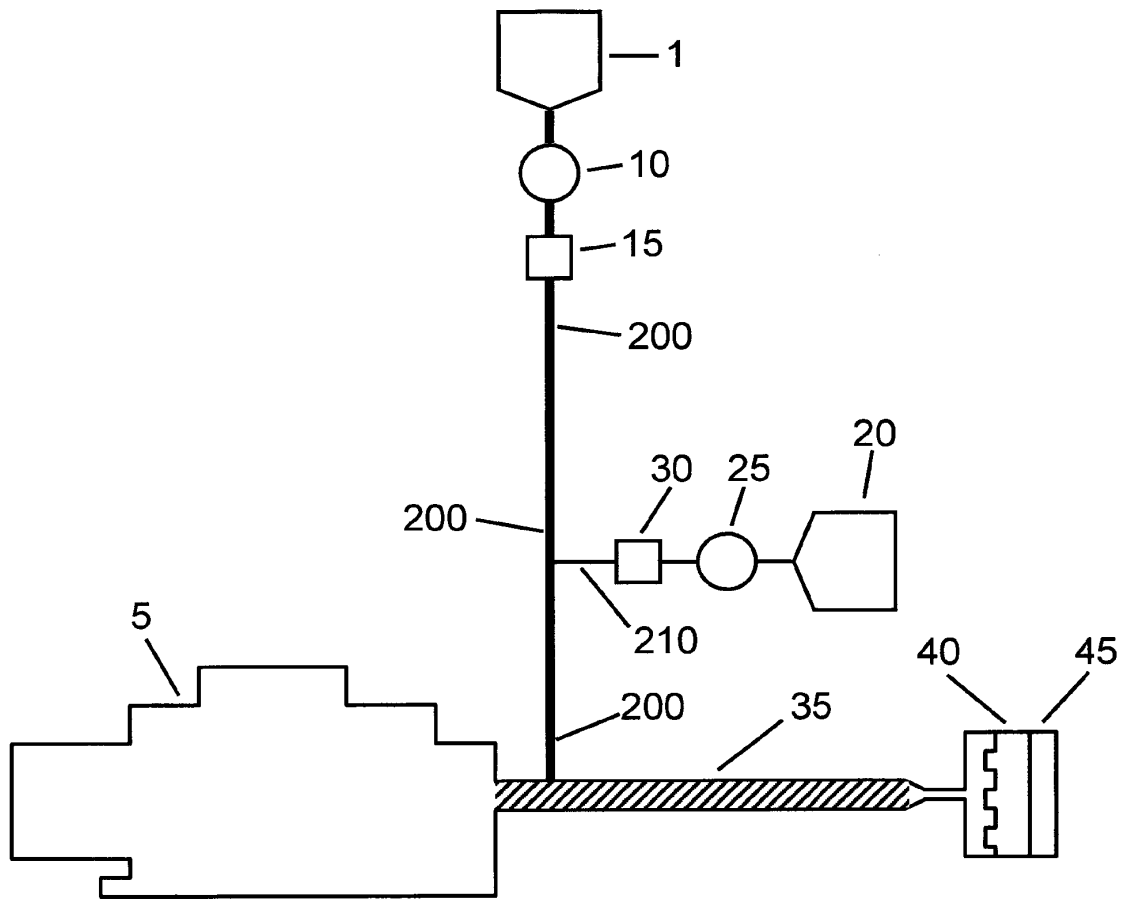


FIG. 6



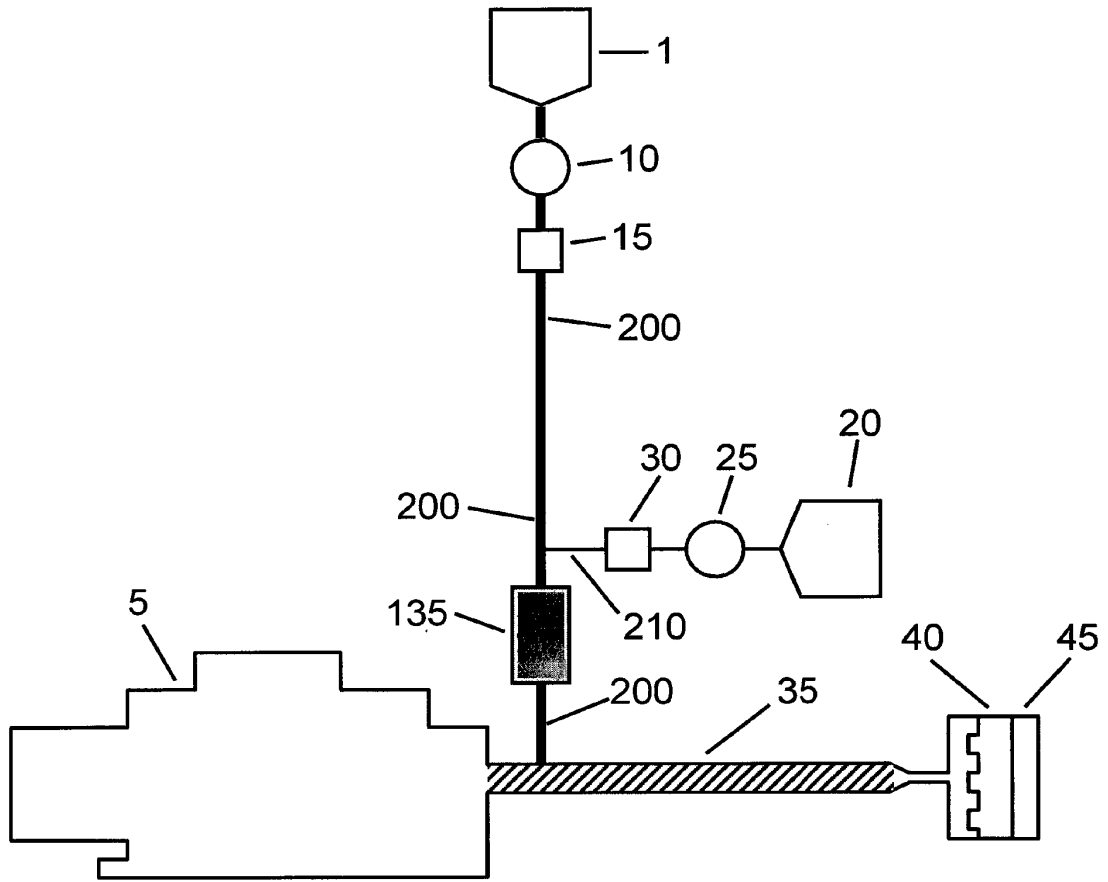


FIG. 7

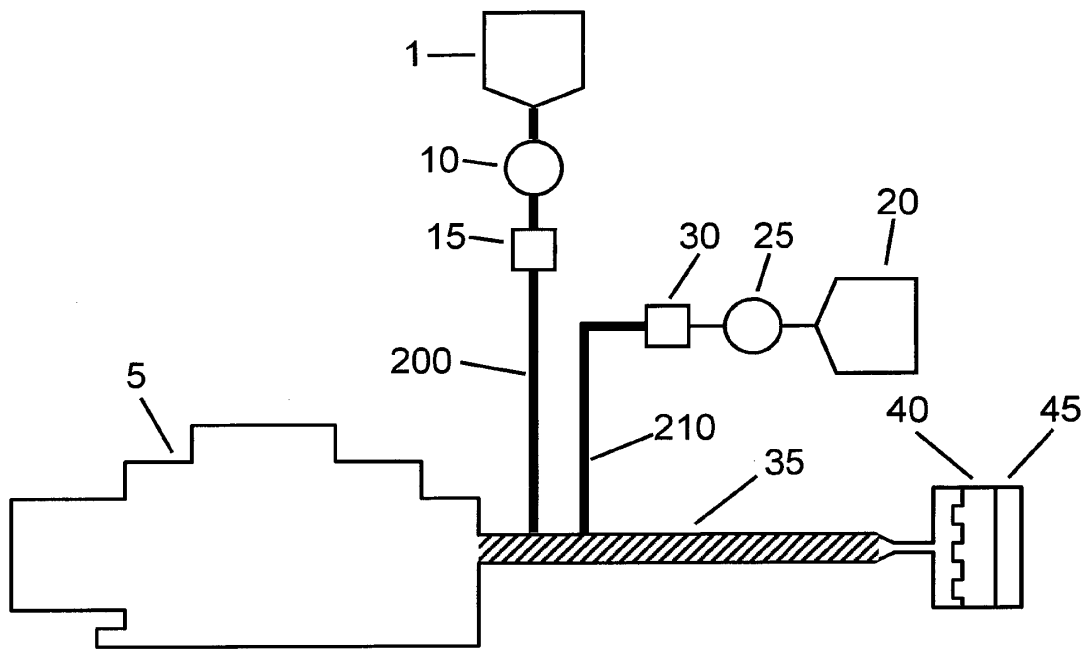


FIG. 8

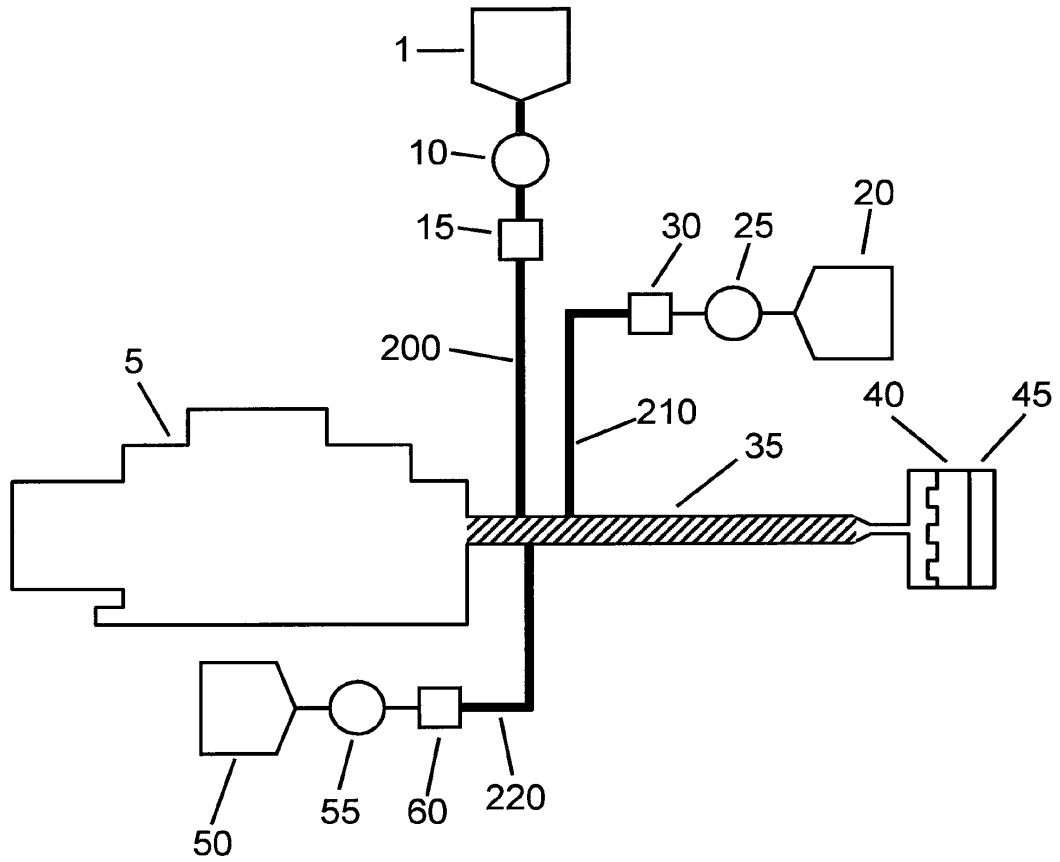


FIG. 9

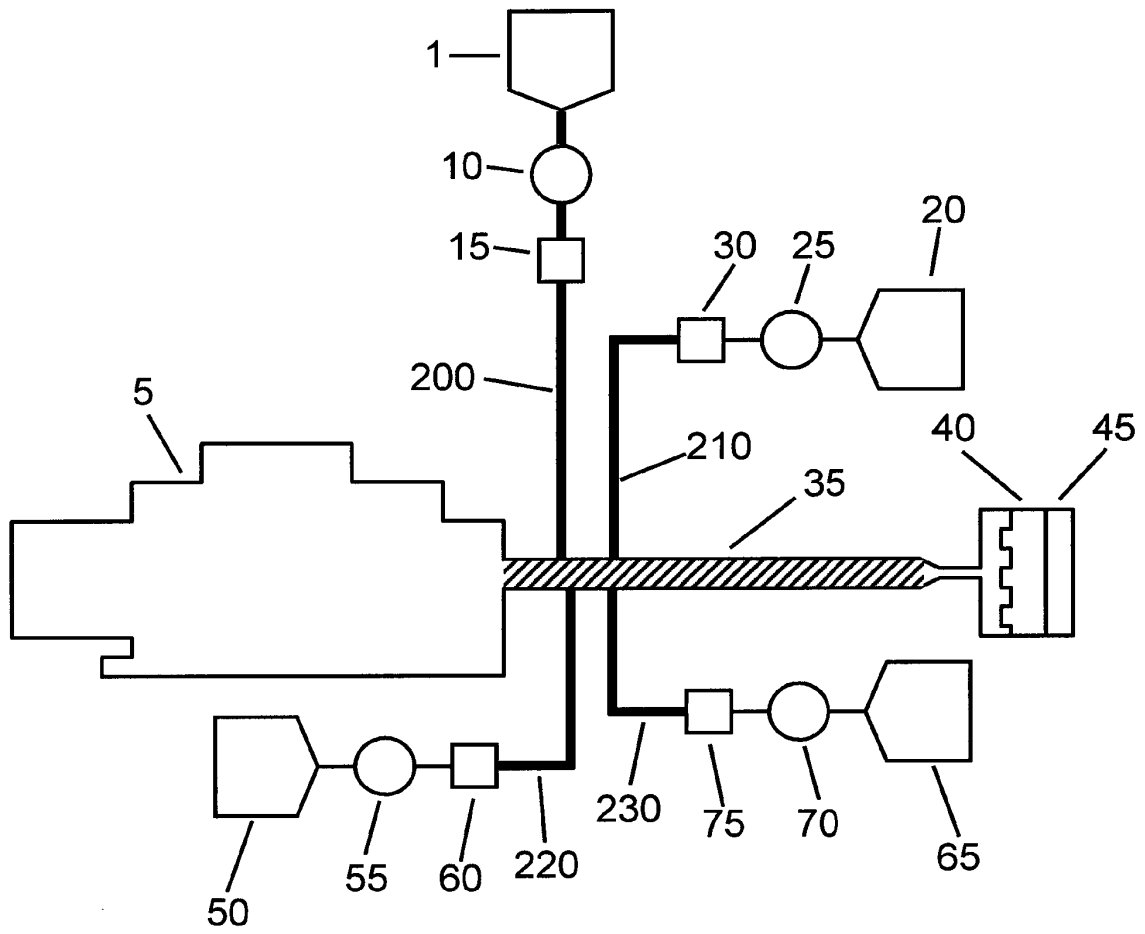


FIG. 10

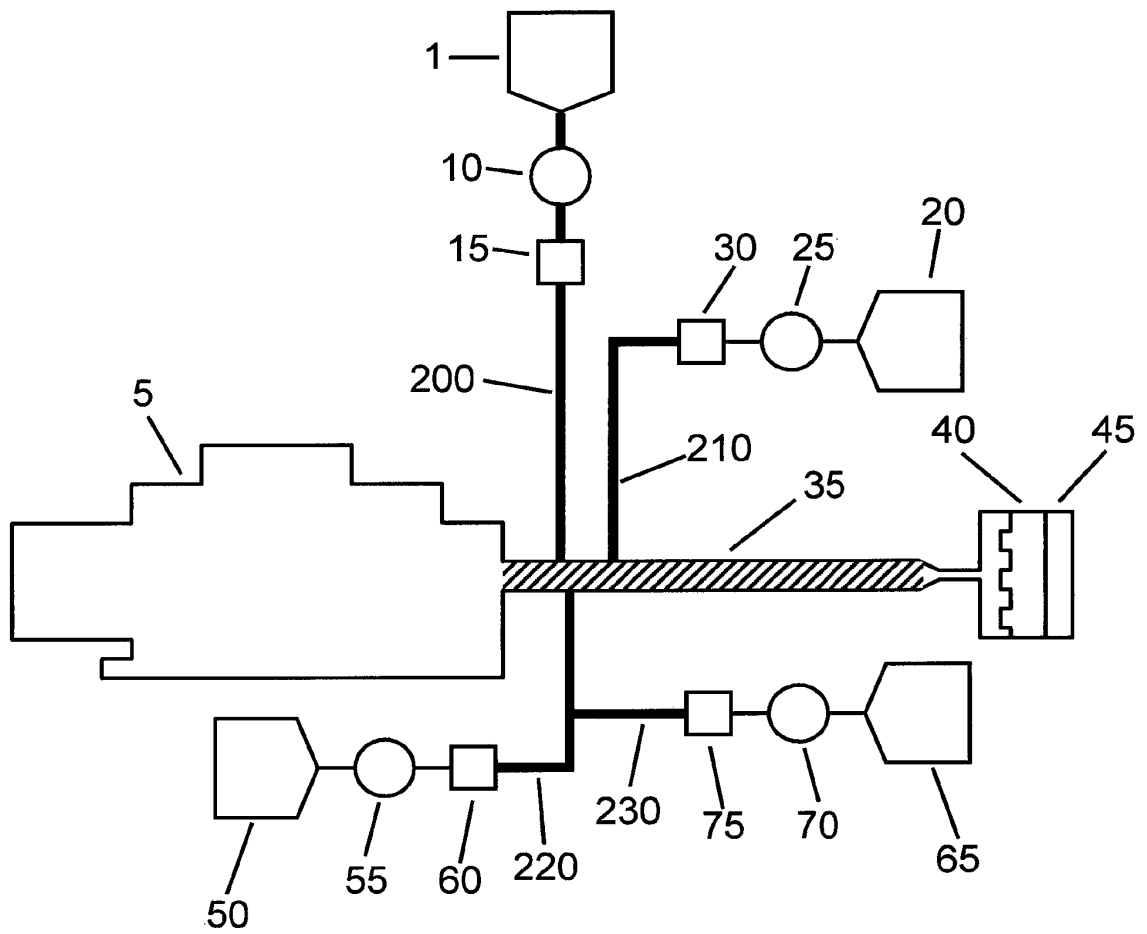


FIG. 11

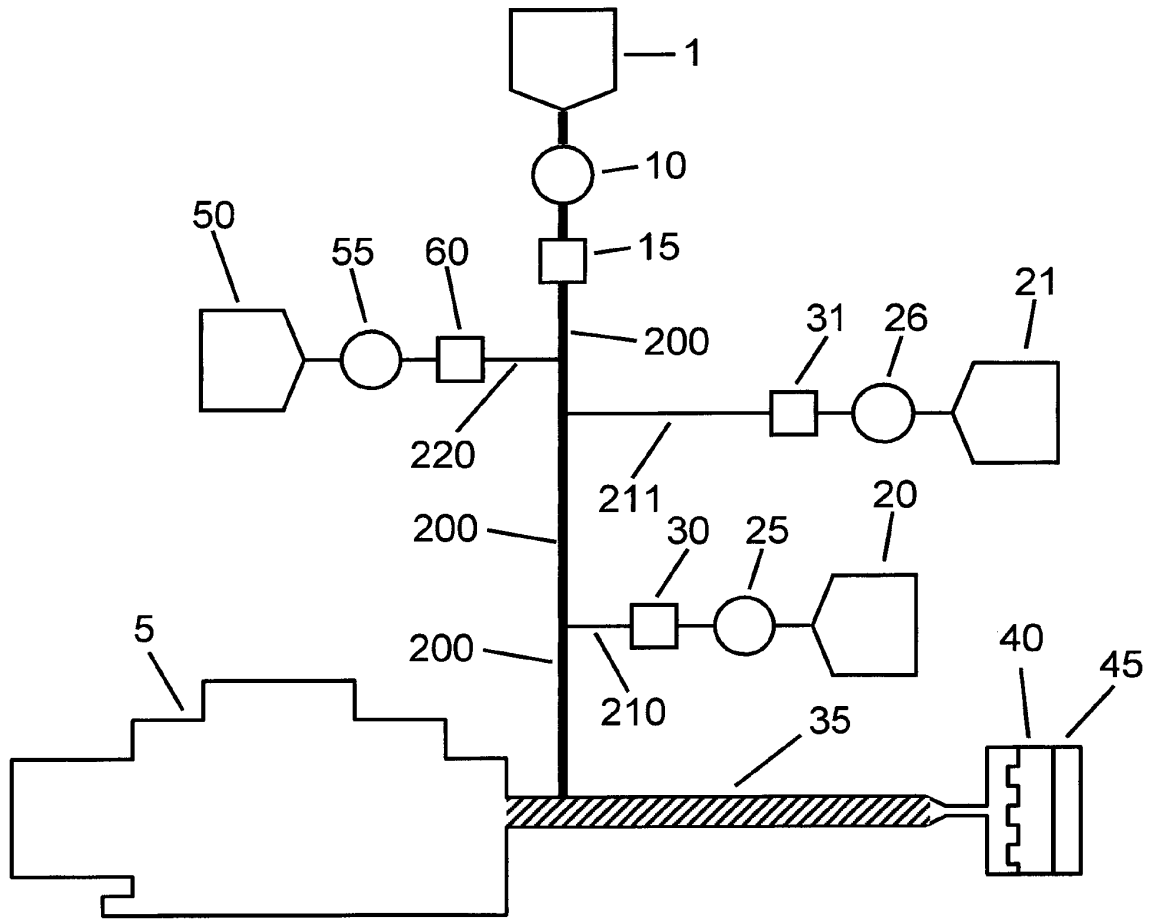


FIG. 12

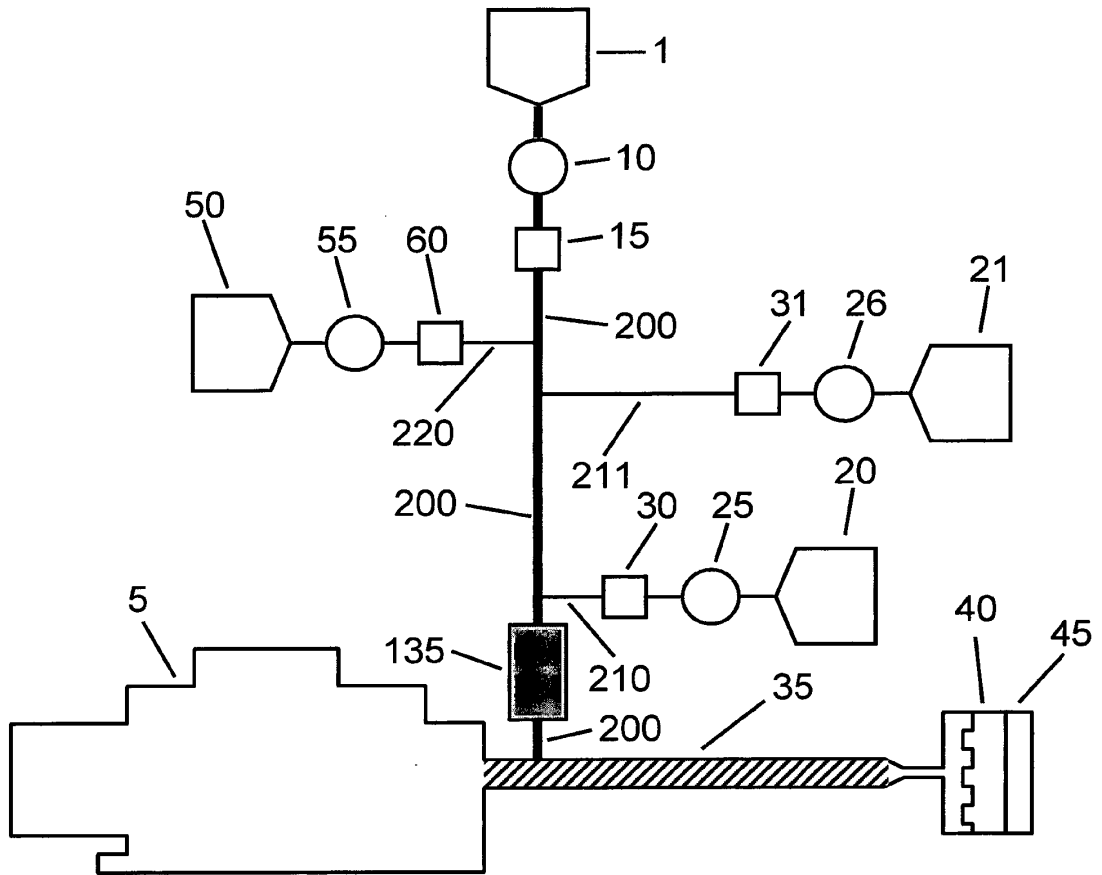


FIG. 13

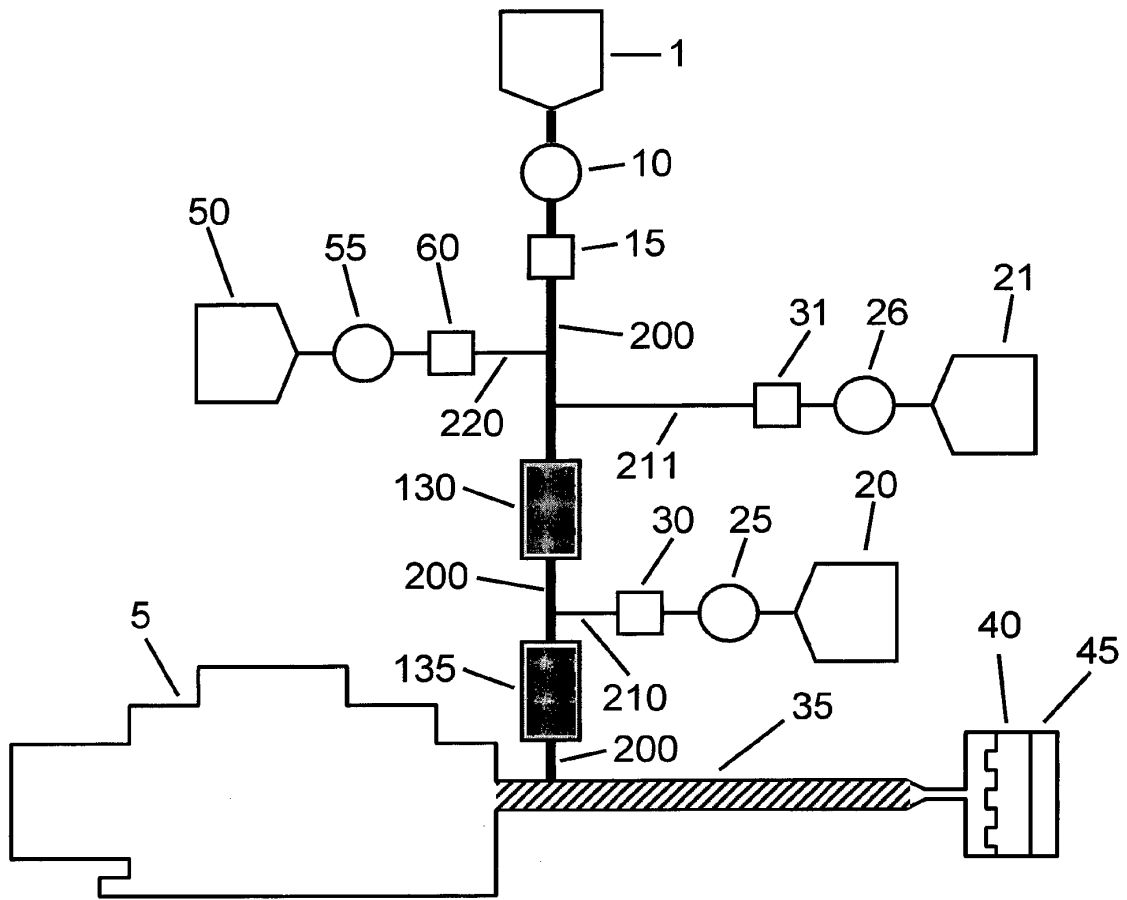


FIG. 14



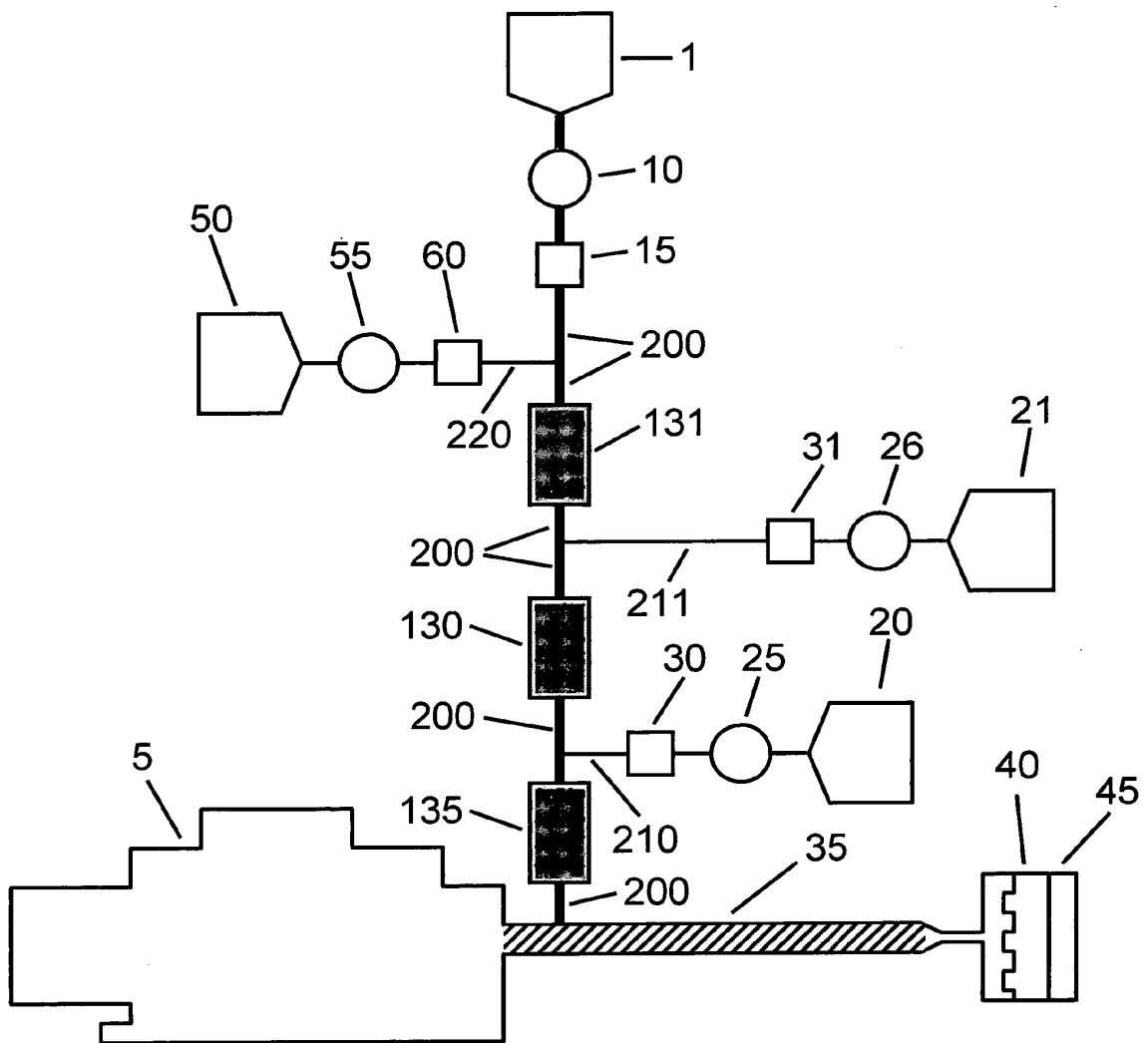


FIG. 15