

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 718**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2017 PCT/EP2017/069744**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18024857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2017 E 17748495 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3494176**

54 Título: **Composiciones elastoméricas y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

**03.08.2016 GB 201613412**

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

**21.12.2020**

73 Titular/es:

**DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)  
2200 West Salzburg Road P.O. Box 994  
Midland, MI 48686-0994, US**

72 Inventor/es:

**GUBBELS, FREDERIC;  
BAILY, VICTOR y  
CHAMBARD, GREGORY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 799 718 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

## Composiciones elastoméricas y sus aplicaciones

5 La presente descripción se refiere en general a composiciones selladoras de silicona y/o de gel autosellantes curadas mediante una química de curado por condensación, y a su uso posterior al curado como capas resistentes a la punción en cualquier tipo de artículo "inflable", es decir, artículos que toman su forma funcional después del inflado con un gas adecuado tal como el aire. La presente descripción también se refiere a materiales de silicona, p.ej. elastómeros y/o geles obtenidos después del curado de dichas composiciones diseñadas para funcionar como material autosellante en la punción de los neumáticos, es decir, para sellar agujeros de punción en la región de la banda de rodadura de los neumáticos si/cuando son perforados por un cuerpo extraño.

10 Los neumáticos se usan ampliamente debido a su excelente propiedad de absorción de impactos y la capacidad de proporcionar comodidad de conducción en un vehículo. Sin embargo, los neumáticos son propensos a pincharse, ya que están hechos inherentemente de un material blando y flexible que incluye caucho. Cuando se produce un pinchazo debido a, p.ej. pasar sobre cuerpos extraños afilados tales como clavos, piedras, fragmentos de vidrio, el aire a alta presión dentro del neumático se escapa, causando un desinflado, y el neumático no puede funcionar correctamente.

15 Históricamente, la única solución cuando un neumático era perforado por un cuerpo extraño, p.ej. un clavo, era la laboriosa necesidad de reemplazar el neumático original por un neumático de repuesto. Sin embargo, en los últimos años, los fabricantes de neumáticos han tratado de proporcionar soluciones alternativas para el conductor, en particular la provisión de neumáticos autosellantes para permitir que un vehículo continúe su viaje a pesar de una pérdida considerable o completa de presión en uno o más neumáticos. Esto hace posible, por ejemplo, conducir hasta

20 un punto de reparación de averías sin tener que detenerse, a menudo en circunstancias peligrosas, para colocar una rueda de repuesto.

Las composiciones autosellantes que permiten alcanzar dicho objetivo y que, por definición, son capaces de garantizar automáticamente que un neumático se selle en caso de ser perforado por un cuerpo extraño, tal como un clavo, son particularmente difíciles de desarrollar.

25 Se han propuesto muchas soluciones, pero no han tenido demasiado éxito en la provisión de tal material autosellante en la punción de los neumáticos para las ruedas de los vehículos, principalmente por razones de falta de estabilidad con el tiempo o falta de eficacia en condiciones extremas de temperatura de funcionamiento, o bien debido a dificultades en la fabricación y/o uso de estas composiciones autosellantes.

30 Para ser utilizable, una capa autosellante hecha tras el curado de una composición debe ser eficaz en un intervalo muy amplio de temperaturas de operación, y serlo durante toda la vida útil del neumático. Debe ser capaz de cerrar agujeros cuando el objeto punzante responsable, que llamamos "clavo", permanece en su lugar. Tras expulsar el clavo, la capa autosellante debe ser capaz de llenar el agujero y hacer que el neumático sea hermético, especialmente en condiciones invernales. Las propiedades clave, a saber, la resistencia a la tracción, el alargamiento y la densidad de reticulación o el módulo de almacenamiento se han identificado en la industria como particularmente pertinentes

35 para la función de una capa autosellante.

La resistencia a la tracción se refiere al esfuerzo máximo (fuerza por unidad de área) que puede resistir una muestra de material sellador antes de romperse. El alargamiento mide el aumento relativo en la longitud de una muestra de material en el punto de ruptura. La densidad de reticulación es una propiedad molecular que mide la concentración de enlaces cruzados presentes en esa parte del sellante que se ha curado hasta una red tridimensional de enlaces

40 cruzados. El módulo de almacenamiento de un material está relacionado con la densidad de reticulación del material. Una densidad de reticulación alta conducirá a un módulo de almacenamiento más alto y, a la inversa, un material de reticulación baja exhibirá un módulo de almacenamiento bajo.

Si la resistencia a la tracción de un sellador es demasiado baja, el sellador fluirá bajo las condiciones de funcionamiento típicas del neumático, y también "prorrumpirá" a través de un agujero de punción cuando se retire un objeto punzante

45 del neumático, y no sellará el agujero. Por lo tanto, un sellador aceptable debe formularse con una resistencia a la tracción suficiente para resistir tal "prorrupción".

Si el alargamiento de un sellador es demasiado bajo, tendrá varios defectos. Cuando un objeto tal como un clavo entra en un neumático, cuyo interior está revestido con una composición sellante, el sellador debe adherirse preferiblemente al clavo y formar una estructura similar a una tienda que lo rodea. La adhesión del sellador al clavo en este momento

50 ayudará a preservar una barrera contra el aire en la punción, y también dará como resultado que el sellador sea atraído por el clavo hacia el agujero de punción cuando se retire el clavo. Si el sellador tiene un alargamiento insuficiente, no podrá estirarse lo suficiente como para formar una tienda. El sellador puede entonces "tapar" el clavo, es decir, una pequeña porción del sellador que rodea la punta del clavo se separará del resto del sellador y permanecerá adherida al clavo cerca de su punta. El taponamiento generalmente da como resultado un rendimiento de sellado de clavos

55 deficiente. Un resultado adicional del bajo alargamiento será que, en el caso de una punción grande, no podrá fluir suficiente sellador sobre y hacia el agujero para efectuar un sellado cuando se retire el objeto punzante.

La densidad de reticulación de un sellador polimérico determina cómo de fuertemente resistirá el sellador una deformación permanente. Si el sellador tiene una densidad de reticulación o un módulo de almacenamiento demasiado

altos, será demasiado resistente a la deformación permanente, y el sellador cubrirá un objeto punzante en lugar de formar una tienda, con los resultados descritos anteriormente. Si la densidad de reticulación o el módulo de almacenamiento son demasiado bajos, la fuerza centrífuga hará que el sellador se arrastre o fluya a temperaturas elevadas, dando como resultado un sellador insuficiente por debajo de la parte del hombro del neumático. Una densidad de reticulación demasiado baja también dará como resultado una baja resistencia a la fatiga para la composición selladora. La resistencia a la fatiga es un requisito importante para un sellador de neumáticos eficaz, lo más particularmente en la situación en la que un objeto tal como un clavo entra en un neumático, y el neumático se usa durante un tiempo considerable sin que se quite el clavo. En un caso típico, por supuesto, un automovilista ni siquiera se dará cuenta de la presencia del clavo. El contacto periódico entre la parte perforada del neumático y la carretera dará como resultado que el clavo se flexione hacia adelante y hacia atrás a medida que el neumático gira. Si bien el sellador puede haber formado un sello sobre o alrededor del clavo, el sellador mismo se estirará y relajará continuamente, un proceso que con el tiempo puede hacer que el sello falle y se rompa el sello del aire.

En general, las soluciones de neumáticos autosellantes rara vez han utilizado hasta ahora materiales de silicona. Típicamente, los materiales de silicona que forman los geles y/o elastómeros con una velocidad de curado rápida se basan en una química de curado por adición, o hidrosililación, es decir, se curan mediante la reacción de un grupo hidruro de silicio sobre un radical de carbono insaturado con la ayuda de un catalizador, que típicamente es un compuesto a base de platino.

Históricamente, la industria ha preferido composiciones de curado por hidrosililación de este tipo para estas aplicaciones, porque se curan inmediatamente en masa, es decir, en todo el cuerpo del compuesto, dando como resultado un material de gel curado en cuestión de minutos, mientras que los sistemas de curado por condensación son significativamente más lentos, porque generalmente se curan mediante un proceso de piel o difusión - curado desde la interfaz sellador/aire a través del cuerpo de la composición de gel/sellador con, por ejemplo, procesos de condensación curados con titanato que toman p.ej. hasta 7 días de curado por 6 mm de profundidad del cuerpo del material no curado. Los sistemas de condensación de dos partes curados con estaño se curan en un período más corto, pero no son deseables para p.ej. aplicaciones electrónicas, porque experimentan reversión (es decir, despolimerización) a temperaturas superiores a 80°C. Además, las composiciones de curado por condensación a base de estaño generan elastómeros duros, que no proporcionan las propiedades de alivio de tensión requeridas para dispositivos electrónicos.

Si bien desde el punto de vista de la velocidad de curado los geles hechos a partir de estas composiciones de curado por hidrosililación son excelentes, existen varios problemas y/o desventajas potenciales con el uso de este tipo de productos. En primer lugar, generalmente se curan a temperatura elevada (es decir, temperaturas significativamente superiores a la temperatura ambiente). Las composiciones de hidrosililación pueden contaminarse y volverse no curables, debido a la inactivación de los catalizadores de curado a base de platino. Los catalizadores de platino son sensibles, y pueden ser envenenados por compuestos que contienen amina, compuestos que contienen azufre y compuestos que contienen fósforo.

Es bien sabido por los expertos en la materia que los compuestos de alcoxitanio -es decir, titanatos de alquilo- son catalizadores adecuados para formular siliconas curables por humedad de un componente (Referencias: Noll, W.; Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press Inc., Nueva York, 1968, p. 399, Michael A. Brook, silicon in organic, organometallic and polymer chemistry, John Wiley & sons, Inc. (2000), p. 285). Los catalizadores de titanato se han descrito ampliamente en cuanto a su uso para formular elastómeros de silicona de curado por condensación de una parte curados por piel o difusión. Estas formulaciones están disponibles típicamente en paquetes de una parte que se aplican en una capa que es más delgada que típicamente 15 mm. Se sabe que las capas más gruesas que 15 mm conducen a un material sin curar en la profundidad del material, porque la humedad es muy lenta para difundirse en secciones muy profundas. El curado por piel o difusión (p.ej. humedad/condensación) tiene lugar cuando el proceso de curado inicial tiene lugar mediante la formación de una piel curada en la interfaz composición/aire después de aplicarse el sellador/encapsulante sobre la superficie del sustrato. Después de la generación de la piel superficial, la velocidad de curado depende de la velocidad de difusión de la humedad desde la interfaz del sellador/encapsulante con el aire hacia el interior (o núcleo), y la difusión del subproducto/efluente de la reacción de condensación desde el interior (o núcleo) hacia el exterior (o superficie) del material y el engrosamiento gradual de la piel curada con el tiempo desde el exterior/superficie hacia el interior/núcleo.

Las composiciones de componentes múltiples diseñadas para activar el curado por condensación en la masa del producto no utilizan catalizadores basados en titanio. Generalmente utilizan otros catalizadores metálicos tales como un catalizador de estaño o de cinc, p.ej. dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño y/o octoato de zinc. (Noll, W.; Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press Inc., Nueva York, 1968, p. 397). En las composiciones de silicona almacenadas antes del uso en dos o más partes, una parte contiene una carga que típicamente contiene la humedad requerida para activar el curado por condensación en la masa del producto. A diferencia del sistema de curado por difusión de una parte mencionado anteriormente, los sistemas de curado por condensación de dos partes, una vez mezclados, permiten el curado en masa incluso en secciones mayores que 15 mm de profundidad. En este caso, la composición se curará (después de la mezcla) en toda la masa del material. Si se forma una piel, será solo en los primeros minutos después de la aplicación. Poco después, el producto se convertirá en un sólido en toda la masa. Los catalizadores de titanato no se usan para curar estos tipos de composiciones de dos partes, porque es bien sabido que en presencia de una cantidad significativa de humedad los catalizadores de titanato de alquilo se

hidrolizarán completamente para formar tetrahidroxítitanato, que es insoluble en silicona. Esta forma de titanio pierde su eficiencia catalítica, lo que lleva a sistemas no curados. El documento WO2007/117552 describe una composición que puede usarse adecuadamente como sellador y comprende un polisiloxano terminado en silanol, un reticulador con grupos hidrolizables, un catalizador que puede ser un titanato y posiblemente una carga.

- 5 En una primera realización, se proporciona una composición selladora de silicona para neumáticos, de curado por humedad, de dos partes, que comprende
- (i) al menos un polímero terminado en sililo curable por condensación que tiene al menos uno, típicamente al menos dos grupos funcionales hidroxilo por molécula;
  - (ii) un reticulador seleccionado del grupo de
    - 10 • silanos que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
    - moléculas funcionales sililo que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable,
- y
- 15 (iii) un catalizador de condensación seleccionado del grupo de titanatos y/o zirconatos, en donde (i), (ii) y (iii) no se almacenan juntos en una sola parte,

caracterizado por que la relación molar de los grupos hidroxilo unidos a silicio (Si-OH) totales a los grupos hidrolizables totales está entre 0,5:1 y 2:1 usando un reticulador que contiene sililo o 0,5:1 a 10:1, alternativamente 0,5:1 a 4:1, usando un reticulador que contiene moléculas con función sililo, y la relación molar de las funciones M-OR del catalizador a la suma de la humedad presente en la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981, y los grupos hidroxilo unidos a silicio totales está entre 0,01:1 y 0,6:1, donde M es titanio o circonio.

Debe entenderse que, por el bien de esta solicitud, los "grupos hidrolizables totales" excluyen tanto la humedad como los grupos hidroxilo unidos a silicio presentes en la composición.

25 El contenido molar total de hidroxilo unido a silicio (Si-OH) se calcula para 100 g de la formulación mezclada. El contenido molar total de hidroxilo unido a silicio en relación a un polímero es igual a la cantidad en g de polímero que contiene hidroxilo en 100 g del producto mezclado dividido por el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero multiplicado por el número medio de funciones hidroxilo presentes en el polímero, típicamente 2. Si hay varios polímeros con función hidroxilo en la formulación, la suma del contenido molar de cada polímero se suma para constituir el contenido molar total de hidroxilo unido a silicio (Si-OH) en la formulación.

30 El peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderal (Mw) de la silicona también puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Esta técnica es una técnica estándar, y da valores para Mw (promedio ponderal), Mn (promedio numérico) e índice de polidispersidad (PI) (donde  $PI = Mw/Mn$ ).

35 Los valores de Mn proporcionados en esta solicitud se han determinado por GPC, y representan un valor típico del polímero utilizado. Si no se proporciona por GPC, el Mn también puede obtenerse a partir de un cálculo basado en la viscosidad dinámica de dicho polímero. El valor M-OR del catalizador es = [(g de catalizador de titanato)\*(número de OR en el compuesto)] dividido por el (peso molecular del catalizador de titanio).

40 La composición del material sellador tiene una viscosidad, cuando no está curada, que permite que la composición del material sellador se incorpore a un neumático durante un proceso de construcción del neumático, y una viscosidad que, cuando está curada, permite que el material fluya hacia, y selle, un pinchazo en un neumático. En una realización, cuando el polímero (i) y el reticulador (ii) se mezclan en la misma parte antes de la mezcla, la viscosidad del polímero (i) y el reticulador (ii) a 23°C es igual o mayor que 40.000 mPa.s, medida por un viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII usando la placa de cono más apropiada para la viscosidad de la composición.

45 También se proporciona en la presente memoria un artículo inflable provisto de una capa resistente a la punción que comprende, como composición autosellante, una composición selladora de silicona de curado por humedad de dos partes, como se describió anteriormente. En dicha composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes, una parte contiene una carga que típicamente contendrá la humedad requerida para activar el curado por condensación en la masa del producto. En presencia de tal cantidad de humedad, los catalizadores de titanato de alquilo se hidrolizarían completamente a tetrahidroxítitanato, y por tanto, dicha carga y catalizador deben almacenarse en diferentes partes de la composición de 2 partes. Por lo tanto, la carga generalmente se almacena siempre en una base con el polímero terminado en sililo curable por condensación (i). Las dos partes pueden mezclarse en cualquier proporción adecuada, p.ej. parte base:paquete de catalizador de 10:1 a 1:1, alternativamente 5:1 a 1:1, preferiblemente 1:1.

El polímero (i) es al menos un polímero terminado en sililo curable por humedad/condensación. Puede utilizarse

cualquier polímero terminado con sililo curable por humedad/condensación adecuado, incluyendo polidialquilsiloxanos, alquilfenilsiloxano o polímeros de base orgánica con grupos terminales sililo, p.ej. poliéteres de sililo, acrilatos de sililo y poliisobutilenos terminados en sililo o copolímeros de cualquiera de los anteriores. Preferiblemente el polímero es un polímero a base de polisiloxano que contiene al menos un hidroxilo, lo más preferiblemente el polímero comprende dos grupos hidroxilo terminales. Los ejemplos de grupos que contienen hidroxilo adecuados incluyen  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $-(\text{R}^a)\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $-(\text{R}^a)_2\text{Si}(\text{OH})$  o  $-(\text{R}^a)_2\text{Si}-\text{R}^c-\text{SiR}^d_p(\text{OH})_{3-p}$ , donde cada  $\text{R}^a$  representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y es preferiblemente metilo); cada grupo  $\text{R}^d$  es independientemente un grupo alquilo en el que los grupos alquilo tienen adecuadamente hasta 6 átomos de carbono;  $\text{R}^c$  es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene hasta 12 átomos de carbono que puede estar interrumpido por uno o más separadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y  $p$  tiene el valor 0, 1 o 2.

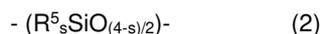
Preferiblemente el polímero (i) tiene la fórmula general



donde  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^1$  se seleccionan independientemente de grupos siloxano que terminan en grupos que contienen hidroxilo y A es una cadena polimérica que contiene siloxano y/u orgánico, alternativamente una cadena polimérica de siloxano.

Los ejemplos de grupos terminales hidroxilo  $\text{X}^3$  o  $\text{X}^1$  incluyen  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $-(\text{R}^a)\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $-(\text{R}^a)_2\text{Si}(\text{OH})$  o  $-(\text{R}^a)_2\text{Si}-\text{R}^c-\text{Si}(\text{R}^d)_p(\text{OH})_{3-p}$  como se definió anteriormente. Preferiblemente los grupos terminales  $\text{X}^3$  y/o  $\text{X}^1$  son grupos hidroxidialquilsililo, p.ej. grupos hidroxidimetilsililo.

Los ejemplos de grupos siloxano adecuados en la cadena polimérica A de fórmula (1) son los que comprenden una cadena de polidiorgano-siloxano. Por lo tanto, la cadena polimérica A incluye preferiblemente unidades siloxano de fórmula (2)



en la que cada  $\text{R}^5$  es independientemente un grupo orgánico tal como un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno tales como cloro o flúor, y  $s$  es 0, 1 o 2, típicamente  $p$  es aproximadamente 2. Los ejemplos particulares de grupos  $\text{R}^5$  incluyen el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, un grupo propilo sustituido con cloro o flúor tal como el grupo 3,3,3-trifluoropropilo, clorofenilo, beta-(perfluorobutil)etilo o clorociclohexilo. Adecuadamente, al menos algunos y preferiblemente sustancialmente todos los grupos  $\text{R}^5$  son metilo

Típicamente, los polímeros del tipo anterior tendrán una viscosidad del orden de 1.000 a 300.000 mPa.s, alternativamente 1.000 a 100.000 mPa.s a 23°C, medida usando un viscosímetro de placa de cono Brookfield (RV DIII) usando el cono más apropiado placa para la viscosidad en cuestión.

Los polisiloxanos que contienen unidades de fórmula (2) preferidos son, por lo tanto, polidiorganosiloxanos que tienen grupos hidroxilo terminales unidos a silicio o radicales orgánicos terminales unidos a silicio que pueden hidrolizarse usando la humedad como se definió anteriormente. Los polidiorganosiloxanos pueden ser homopolímeros o copolímeros. También son adecuadas las mezclas de polidiorganosiloxanos diferentes que tengan grupos terminales condensables.

De acuerdo con la presente invención, la cadena polimérica A puede ser alternativamente polímeros de base orgánica con grupos terminales sililo, p.ej. poliéteres terminados en sililo, acrilatos terminados en sililo y poliisobutilenos terminados en sililo. En el caso de poliéteres terminados en sililo, la cadena polimérica se basa en unidades basadas en polioxialquileno. Tales unidades de polioxialquileno comprenden preferiblemente un polímero de oxialquileno predominantemente lineal comprendido de unidades oxialquileno recurrentes,  $(-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-O}-)$  ilustrado por la fórmula promedio  $(-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-O}-)_y$ , en donde  $n$  es un número entero de 2 a 4 inclusive e y es un número entero de al menos cuatro. El peso molecular medio numérico de cada bloque de polímero de polioxialquileno o polímero puede variar de aproximadamente 300 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, pero puede ser mayor. Además, las unidades oxialquileno no son necesariamente idénticas en todo el monómero de polioxialquileno, sino que pueden diferir de una unidad a otra. Un bloque de polioxialquileno, por ejemplo, puede estar comprendido de unidades oxietileno,  $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}-)$ ; unidades oxipropileno  $(-\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}-)$ ; o unidades oxibutileno,  $(-\text{C}_4\text{H}_8\text{-O}-)$ ; o mezclas de las mismas.

Otras unidades polioxialquileno pueden incluir, por ejemplo: unidades de la estructura  $[-\text{R}^e\text{-O}-(\text{R}^f\text{-O})_w\text{-Pn-CR}^g_2\text{-Pn-O}-(\text{R}^f\text{-O})_q\text{-R}^e\text{-}]_z$ , en la que Pn es un grupo 1,4-fenileno, cada  $\text{R}^e$  es igual o diferente y es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 2 a 8 átomos de carbono, cada  $\text{R}^f$  es igual o diferente y es un grupo etileno o un grupo propileno, cada  $\text{R}^g$  es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y cada uno de los subíndices  $w$  y  $q$  es un número entero positivo en el intervalo de 3 a 30.

Para el propósito de esta solicitud, "sustituido" significa que uno o más átomos de hidrógeno en un grupo hidrocarbonado ha sido reemplazado por otro sustituyente. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, átomos de halógeno tales como cloro, flúor, bromo y yodo; grupos que contienen átomos de halógeno tales como clorometilo, perfluorobutilo, trifluoroetilo y nonafluorohexilo; átomos de oxígeno; grupos que contienen átomos

de oxígeno tales como (met)acrílico y carboxilo; átomos de nitrógeno; grupos que contienen átomos de nitrógeno tales como grupos con función amino, grupos con función amido y grupos con función ciano; átomos de azufre; y grupos que contienen átomos de azufre tales como grupos mercapto.

Los reticuladores (ii) que se pueden usar son generalmente

- 5
- silanos curables por humedad que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
  - moléculas con función sililo curables por humedad que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable.

10 En algunos casos, el reticulador (ii) que tiene dos grupos hidrolizables puede considerarse un extensor de cadena, es decir, cuando el polímero (i) solo tiene 1 o dos grupos reactivos, pero puede usarse para reticular si el polímero (i) tiene 3 o más grupos reactivos por molécula. El reticulador (ii) puede tener por tanto dos, pero alternativamente, tiene tres o cuatro grupos condensables unidos a silicio (preferiblemente hidroxilo y/o hidrolizables) por molécula que son reactivos con los grupos condensables en el polímero (i).

15 En aras de la descripción de la presente memoria, la molécula con función sililo es una molécula con función sililo que contiene dos o más grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable. Por lo tanto, una molécula con función disililo comprende dos átomos de silicio que tienen cada uno al menos un grupo hidrolizable, donde los átomos de silicio están separados por un separador orgánico o de siloxano. Típicamente, los grupos sililo en una molécula con función disililo pueden ser grupos terminales. El separador puede ser una cadena polimérica.

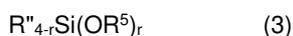
20 En aras de la descripción de la presente memoria, un disilano es una molécula con función sililo que tiene al menos 2 grupos sililo donde los dos átomos de silicio están unidos entre sí.

Los grupos hidrolizables en los grupos sililo incluyen grupos aciloxi (por ejemplo, grupos acetoxi, octanoiloxi y benzoiloxi); grupos cetoximino (por ejemplo, dimetil cetoximo e isobutilcetoximino); grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi y propoxi) y grupos alqueniloxi (por ejemplo, isopropeniloxi y 1-etil-2-metilviniloxi). En algunos casos, el grupo hidrolizable puede incluir grupos hidroxilo.

25 El reticulador de silano (ii) incluye silanos con función alcoxi, oximosilanos, acetoxisilanos, acetonoximasilanos y/o enoxisilanos.

30 Cuando el reticulador es un silano y cuando el silano tiene tres grupos hidrolizables unidos a silicio por molécula, el cuarto grupo es adecuadamente un grupo orgánico unido a silicio no hidrolizable. Estos grupos orgánicos unidos por silicio son adecuadamente grupos hidrocarbilo que están opcionalmente sustituidos con halógeno, tal como flúor y cloro. Los ejemplos de tales cuartos grupos incluyen grupos alquilo (por ejemplo metilo, etilo, propilo y butilo); grupos cicloalquilo (por ejemplo ciclopentilo y ciclohexilo); grupos alquenilo (por ejemplo, vinilo y alilo); grupos arilo (por ejemplo fenilo y toliilo); grupos aralquilo (por ejemplo 2-feniletilo) y grupos obtenidos reemplazando todo o parte del hidrógeno en los grupos orgánicos anteriores por halógeno. Los cuartos grupos orgánicos unidos a silicio pueden ser metilo.

35 Un silano típico se puede describir mediante la fórmula (3)



en donde  $R^5$  se describe anteriormente y  $r$  tiene un valor de 2, 3 o 4. Los silanos típicos son aquellos en los que  $R''$  representa metilo, etilo o vinilo o isobutilo.  $R''$  es un radical orgánico seleccionado de alquilos lineales y ramificados, alilos, fenilo y fenilos sustituidos, acetoxi, oxima. En algunos casos,  $R^5$  representa metilo o etilo y  $r$  es 3.

40 Otro tipo de reticuladores (ii) adecuados son moléculas del tipo  $Si(OR^5)_4$  donde  $R^5$  es como se describió anteriormente, alternativamente propilo, etilo o metilo. También pueden considerarse condensados parciales de  $Si(OR^5)_4$ .

En una realización, el reticulador (ii) es una molécula con función sililo que tiene al menos 2 grupos sililo, teniendo cada uno al menos 1 y hasta 3 grupos hidrolizables, alternativamente cada grupo sililo tiene al menos 2 grupos hidrolizables.

45 El reticulador (ii) puede ser un polímero con funcionalidad disililo, es decir, un polímero que contiene dos grupos sililo, conteniendo cada uno al menos un grupo hidrolizable tal como se describe en la fórmula (4)



50 donde  $R^4$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ,  $Y^1$  es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 carbonos,  $Q$  es un grupo químico que contiene un heteroátomo con un par solitario de electrones, p.ej. una amina, N-alquilamina o urea; cada  $x$  es un número entero de 1 a 6,  $t$  es 0 o 1; cada  $m$  es independientemente 1, 2 o 3 y  $n$  es 0 o 1.

El reticulador (ii) con función sililo (p.ej. disililo) puede tener una cadena principal polimérica de siloxano u orgánica.

Los reticuladores (ii) poliméricos adecuados pueden tener una estructura química de cadena principal polimérica similar a la cadena polimérica A representada en la fórmula (1) anterior. En el caso de tales reticuladores de base orgánica o de siloxano, la estructura molecular puede ser de cadena lineal, ramificada, cíclica o macromolecular, es decir, una cadena de silicona o de polímero orgánico que tiene grupos terminales con función alcoxi incluye polidimetilsiloxanos que tienen al menos un terminal trialcoxi, donde el grupo alcoxi puede ser un grupo metoxi o etoxi.

En el caso de los polímeros a base de siloxano, la viscosidad del reticulador estará dentro del intervalo de 0,5 mPa.s a 80.000 mPa.s a 23°C usando un viscosímetro de placa de cono Brookfield (RV DIII) utilizando una placa de cono (medida de la misma manera que el polímero (i)). Si bien cualquiera de los grupos hidrolizables mencionados anteriormente es adecuado, se prefiere que los grupos hidrolizables sean grupos alcoxi y, como tales, los grupos sililo terminales pueden tener la fórmula tal como  $-R^aSi(OR^b)_2$ ,  $-Si(OR^b)_3$ ,  $-R^a_2SiOR^b$  o  $-(R^a)_2Si-R^c-SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$  donde cada  $R^a$  representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y es preferiblemente metilo); cada grupo  $R^b$  y  $R^d$  es independientemente un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono;  $R^c$  es un grupo hidrocarbonado divalente que puede estar interrumpido por uno o más separadores de siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 o 2. Típicamente, cada grupo sililo terminal tendrá 2 o 3 grupos alcoxi.

Los ejemplos de reticuladores (ii) poliméricos de disililo con una cadena de silicona o polímero orgánico que lleva grupos terminales con función alcoxi incluyen 1,6-bis (trimetoxisilil)hexano (alternativamente conocido como hexametoxisililhexano HMSH), polidimetilsiloxanos que tienen al menos un terminal trialcoxi, donde el grupo alcoxi puede ser un grupo metoxi o etoxi.

Los reticuladores (ii) incluyen, por lo tanto, alquiltrialcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (MTM) y metiltrietoxisilano, tetraetoxisilano, tetraetoxisilano parcialmente condensado, alqueniltrialcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano (iBTM). Otros silanos adecuados incluyen etiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, alcoxitrioximosilano, alqueniltrióximosilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, di-butoxiacetoxisilano, fenil-tripropionoxisilano, metiltris(metiletilcetoximo)silano, vinil-tris-metiletilcetoximo)silano, metiltris(metiletilcetoximino)silano, metiltris(isopropenoxi)silano, viniltris(isopropenoxi)silano, polisilicato de etilo, ortosilicato de n-propilo, ortosilicato de etilo, dimetiltetraacetoxidisiloxano, oximosilanos, acetoxisilanos, acetonoximasilanos, enoxisilanos y otros alcoxisilanos trifuncionales tales así como productos de condensación hidrolítica parcial de los mismos; bis (trialcoxisililalquil)aminas, bis (dialcoxialquilsililalquil)amina, bis (trialcoxisililalquil) N-alquilamina, bis (dialcoxialquilsililalquil) N-alquilamina, bis (trialcoxisililalquil)urea, bis (dialcoxialquilsililalquil)urea, bis (3-trimetoxisililpropil)amina, bis (3-trietoxisililpropil)amina, bis (4-trimetoxisililbutil)amina, bis (4-trietoxisililbutil)amina, bis (3-trimetoxisililpropil)N-metilamina, bis (3-trietoxisililpropil) N-metilamina, bis (4-trimetoxisililbutil) N-metilamina, bis (4-trietoxisililbutil) N-metilamina, bis (3-trimetoxisililpropil)urea, bis (3-trietoxisililpropil)urea, bis (4-trimetoxisililbutil)urea, bis (4-trietoxisililbutil)urea, bis (3-dimetoximetilsililpropil)amina, bis (3-dietoximetilsililpropil)amina, bis (4-dimetoximetilsililbutil)amina, bis (4-dietoximetilsililbutil)amina, bis (3-dimetoximetilsililpropil) N-metilamina, bis (3-dietoximetilsililpropil) N-metilamina, bis (4-dimetoximetilsililbutil) N-metilamina, bis (4-dietoximetilsililbutil) N-metilamina, bis (3-dietoximetilsililpropil)urea, bis (3-dietoxietilsililpropil)urea, bis (4-dietoximetilsililbutil)urea, bis (4-dietoxietilsililbutil)urea, bis (3-dietoxietilsililpropil)amina, bis (3-dietoxietilsililpropil)amina, bis (4-dietoxietilsililbutil)amina, bis (4-dietoxietilsililbutil)amina, bis (3-dietoxietilsililpropil) N-metilamina, bis (3-dietoxietilsililpropil) N-metilamina, bis (4-dietoxietilsililbutil) N-metilamina, bis (4-dietoxietilsililbutil) N-metilamina, bis (3-dietoxietilsililpropil)urea, bis (3-dietoxietilsililpropil)urea, bis (4-dietoxietilsililbutil)urea y/o bis (4-dietoxietilsililbutil)urea; bis (trietoxisililpropil)amina, bis (trimetoxisililpropil)amina, bis (trimetoxisililpropil)urea, bis (trietoxisililpropil)urea, bis (dietoximetilsililpropil)N-metilamina; polidialquilsiloxano terminado en di- o trialcoxisililo, poliarilalquilsiloxanos terminados en di- o trialcoxisililo, poli(óxido de polipropileno), poliuretano, poliácridatos terminados en di- o trialcoxisililo; poliisobutilenos; polidialquilo terminado en di- o triacetoxisililo; poliarilalquilsiloxano; polidialquilo terminado en di- o trioximinisililo; poliarilalquilsiloxano; polidialquilo o poliarilalquilo terminado con di- o triacetoxi. El reticulador (ii) usado también puede comprender cualquier combinación de dos o más de los anteriores.

La relación molar de los grupos hidroxilo unidos a silicio totales a los grupos hidrolizables totales está entre 0,4:1 y 2:1 usando un reticulador que contiene monosililo o 0,5:1 a 4:1 usando un reticulador que contiene disililo. En una alternativa, la relación molar de grupos hidroxilo unidos a silicio totales a grupos hidrolizables totales está entre 1:1 y 2:1.

El contenido molar de los grupos hidrolizables totales se calcula para 100 g de la formulación mixta. El contenido molar de los grupos hidrolizables en relación a una sustancia es igual a la cantidad en g de la molécula que contiene los grupos hidrolizables en 100 g del producto mezclado dividido por el peso molecular de la molécula o el peso molecular medio numérico (Mn), en caso de que sea una molécula polimérica multiplicar por el número medio de funciones hidrolizables presentes en la molécula. La suma del contenido molar de cada molécula o polímero se suma para constituir el contenido molar total de los grupos hidrolizables en la formulación.

La relación molar de los grupos hidroxilo unidos a silicio totales a los grupos hidrolizables totales se calcula entonces dividiendo el contenido molar total de los grupos hidroxilo unidos a silicio (Si-OH) totales por el contenido molar total de los grupos hidrolizables, o puede representarse como una relación.

## ES 2 799 718 T3

La composición comprende además un catalizador de condensación. Esto aumenta la velocidad a la que se cura la composición. El catalizador elegido para su inclusión en una composición selladora de silicona particular depende de la velocidad de curado requerida.

5 Los catalizadores a base de titanato y/o circonato pueden comprender un compuesto según la fórmula general  $Ti[OR^{22}]_4$  o  $Zr[OR^{22}]_4$ , donde cada  $R^{22}$  puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarbonado alifático monovalente, primario, secundario o terciario que puede ser lineal o ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, el titanato y/o el circonato pueden contener grupos parcialmente insaturados. Los ejemplos de  $R^{22}$  incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario y un grupo alquilo secundario ramificado tal como 2,4-dimetil-3-pentilo. Alternativamente, cuando cada  $R^{22}$  es el mismo,  $R^{22}$  es un grupo alquilo secundario ramificado isopropilo o un grupo alquilo terciario, en particular, butilo terciario. Los ejemplos adecuados de titanato incluyen titanato de tetra n-butilo, titanato de tetra t-butilo, tetrabutóxido de titanio y titanato de tetraisopropilo. Los ejemplos adecuados de circonato incluyen circonato de tetra-n-propilo, circonato de tetra-n-butilo y dietilcitrato de circonio.

15 Alternativamente, el titanato y/o el circonato pueden estar quelados. La quelación puede ser con cualquier agente quelante adecuado tal como un acetilacetato de alquilo tal como acetilacetato de metilo o de etilo. Alternativamente, el titanato puede ser monoalcoxititanatos que llevan tres agentes quelantes, tales como por ejemplo 2-propanolato, tris isooctadecanoato titanato o diisopropildietilacetato titanato.

20 La relación molar de funciones M-OR del catalizador a la suma de la humedad presente en la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981, y los grupos hidroxilo unidos a silicio totales está entre 0,01:1 y 0,6:1, donde M es titanio o circonio.

25 La composición como se describió anteriormente en la presente memoria está hecha típicamente del gel curable por condensación o composición de elastómero, que se almacena de una manera en 2 partes. Las composiciones de dos partes pueden mezclarse utilizando cualquier equipo de mezcla de dos partes estándar apropiado con un mezclador dinámico o estático y, opcionalmente, se dispensan a partir de los mismos para uso en la aplicación para la que están destinadas.

En una realización, la composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes se almacena en dos partes, donde dichas partes pueden dividirse como sigue

- a) polímero (i) y reticulador (ii) en una parte y polímero (i) y catalizador (iii) en la otra parte;
- b) reticulador (ii) en una parte y polímero (i) y catalizador (iii) en la otra parte o
- 30 c) cuando se está utilizando más de un polímero (i), un primer polímero (i) y un reticulador (ii) en una parte y un segundo polímero (i) y catalizador (iii) en la otra parte;
- d) polímero (i) en una parte y el reticulador (ii) y catalizador (iii) en la otra parte.

En cada caso, la carga y el catalizador no están en la misma parte. Típicamente, cuando está presente, la carga está mezclada con el polímero (i) en una parte base que también puede contener otros aditivos.

35 Las dos partes se pueden mezclar en cualquier proporción adecuada, p.ej. parte base:paquete de catalizador, por ejemplo, de 15:1 a 1:1, alternativamente 10:1 a 1:1, alternativamente 5:1 a 1:1, preferiblemente 1:1.

Además de los componentes anteriores, pueden mezclarse componentes opcionales en la composición dentro de un intervalo tal que se logre el objeto de la presente invención.

40 Los ejemplos de componentes opcionales incluyen cargas, agentes que comunican resistencia al calor, agentes que comunican resistencia al frío, retardadores de llama, agentes que comunican tixotropía, pigmentos, tensioactivos, agentes de flujo, aceptadores de ácidos, agentes de protección, estabilizadores al UV, antioxidantes, antiozonantes, aditivos anticorrosión, colorantes y cualquier combinación adecuada de los mismos.

### Cargas

45 La composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes puede incorporar cargas, por ejemplo, cargas inorgánicas reforzantes y/o no reforzantes, cargas termoconductoras y/o conductoras de electricidad, p.ej. cargas metálicas y cargas fundibles, o una combinación de las mismas.

50 Los ejemplos de cargas reforzantes finamente divididas incluyen sílices de pirólisis y precipitadas de alta área superficial que incluyen cenizas de cáscara de arroz y, hasta cierto punto, carbonato de calcio. Los ejemplos de cargas adicionales no reforzantes finamente divididas incluyen cuarzo triturado, tierras de diatomeas, sulfato de bario, óxido de hierro, dióxido de titanio, negro de carbón, perlas de vidrio, perlas de vidrio huecas, talco, wollastonita. Otras cargas que podrían usarse en solitario o además de las anteriores incluyen nanotubos de carbono, p.ej. nanotubos de carbono de paredes múltiples, fibras de carbono, aluminita, sulfato de calcio (anhidrita), yeso, sulfato de calcio, titanato de bario, carbonato de magnesio, arcillas tales como caolín, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio (brucita),

grafito, diamante, carbonato de cobre, p.ej. malaquita, carbonato de níquel, p.ej. zarachita, carbonato de bario, p.ej. witherita y/o carbonato de estroncio p.ej. estroncianita. Los ejemplos de cargas inorgánicas anhidras incluyen ónice; trihidrato de aluminio, óxidos metálicos tales como óxido de aluminio, óxido de berilio, óxido de magnesio, óxido de zinc; nitruros tales como nitruro de aluminio y nitruro de boro; carburos tales como carburo de silicio y carburo de tungsteno; y combinaciones de los mismos.

Otros ejemplos de cargas incluyen óxido de aluminio, silicatos del grupo que consiste en grupo del olivino; grupo del granate; aluminosilicatos; silicatos de anillo; silicatos de cadena; y silicatos en láminas. El grupo del olivino comprende minerales de silicato, tales como, pero no limitados a, forsterita y  $Mg_2SiO_4$ . El grupo del granate comprende minerales de silicato molidos, tales como, pero no limitados a, piropo;  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ; grosularia; y  $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ . Los aluminosilicatos comprenden minerales de silicato molidos, tales como, pero no limitados a, silimanita;  $Al_2SiO_5$ ; mullita;  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ; cianita y  $Al_2SiO_5$ . El grupo de los silicatos de anillo comprende minerales de silicato, tales como, pero no limitados a, cordierita y  $Al_3(Mg,Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$ . El grupo de los silicatos de cadena comprende minerales de silicato, tales como, pero no limitados a, wollastonita y  $Ca[SiO_3]$ . El grupo de los silicatos en láminas comprende minerales de silicato, tales como, pero no limitados a, mica;  $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$ ; pirofilita;  $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$ ; talco;  $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ ; serpentina, por ejemplo, amianto; caolinita;  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ; y vermiculita.

Puede usarse cualquier combinación de dos o más de las cargas anteriores.

Cuando están presentes, en una realización preferida las cargas utilizadas se seleccionan de sílices de pirólisis y precipitadas, carbonato de calcio, negro de humo, perlas de vidrio huecas y/o nanotubos de carbono, p.ej. nanotubos de carbono de paredes múltiples y mezclas de los mismos.

Agente de tratamiento para cargas

La carga térmicamente conductora y/o la carga reforzante anhídrica y/o la carga de extensión, si están presentes, opcionalmente pueden tratarse superficialmente con un agente de tratamiento. Los agentes de tratamiento y los métodos de tratamiento son conocidos en la técnica. El tratamiento de la superficie de la(s) carga(s) se realiza típicamente, por ejemplo, con un ácido graso o un éster de ácido graso, tal como un estearato, o con organosilanos, organosiloxanos u organosilazanos, tales como hexaalquildisilazano o siloxanodiolos de cadena corta. Generalmente, el tratamiento superficial hace que la(s) carga(s) sea(n) hidrófoba(s) y, por lo tanto, más fáciles de manejar y obtener una mezcla homogénea con los otros componentes en la composición. Silanos tales como



en donde  $R^5$  es un grupo hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, grupos alquilo tales como hexilo, octilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo, y grupos aralquilo tales como bencilo y feniletilo, prefiriéndose los grupos alquilo de 6 a 20 átomos de carbono,  $R^6$  es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y la letra e es igual a 1, 2 o 3, también pueden utilizarse como agente de tratamiento para cargas.

Promotor de la adhesión

Los promotores de la adhesión adecuados pueden comprender alcoxisilanos de fórmula  $R^{14}_hSi(OR^{15})_{(4-h)}$ , donde el subíndice h es 1, 2 o 3, alternativamente h es 3. Cada  $R^{14}$  es independientemente un grupo organofuncional monovalente.  $R^{14}$  puede ser un grupo funcional epoxi tal como glicidoxipropilo o (epoxiciclohexil)etilo, un grupo funcional amino tal como aminoetilaminopropilo o aminopropilo, un metacriloxipropilo, un grupo funcional mercapto tal como mercaptopropilo o un grupo orgánico insaturado. Cada  $R^{15}$  es independientemente un grupo hidrocarbonado saturado no sustituido de al menos 1 átomo de carbono.  $R^{15}$  puede tener 1 a 4 átomos de carbono, alternativamente 1 a 2 átomos de carbono.  $R^{15}$  se ejemplifica con metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Los ejemplos de promotores de la adhesión adecuados incluyen glicidoxipropiltrimetoxisilano y una combinación de glicidoxipropiltrimetoxisilano con un quelato de aluminio o quelato de circonio. Pueden encontrarse ejemplos de promotores de la adhesión en la patente de EE.UU. 4.087.585 y la patente de EE.UU. 5.194.649. La composición curable puede comprender, cuando está presente, 0,01% a 2% en peso, alternativamente 0,05 a 2% en peso, alternativamente 0,1 a 1% en peso de promotor de la adhesión en base al peso de la composición. Preferiblemente, la velocidad de hidrólisis del promotor de la adhesión debe ser más baja que la velocidad de hidrólisis del reticulador para favorecer la difusión de la molécula hacia el sustrato en lugar de su incorporación en la red del producto.

Tensioactivos

Los tensioactivos adecuados incluyen poliéteres de silicona, polímeros de óxido de etileno, polímeros de óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, otros tensioactivos no iónicos y combinaciones de los mismos. La composición puede comprender hasta 0,05% del tensioactivo en base al peso de la composición.

Agente de flujo

La composición puede comprender hasta 2% de un agente de flujo en base al peso de la composición. Las moléculas

que contienen grupos funcionales químicamente activos tales como ácido carboxílico y aminas pueden usarse como agentes de flujo. Tales agentes de flujo pueden incluir ácidos alifáticos tales como ácido succínico, ácido abiético, ácido oleico y ácido adípico; ácidos aromáticos tales como ácidos benzoicos; aminas alifáticas y sus derivados, tales como trietanolamina, sales hidrocioruro de aminas y sales hidrobromuro de aminas. Los agentes de flujo son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado.

5 Aceptor de ácidos

Los aceptores de ácidos adecuados incluyen óxido de magnesio, óxido de calcio y combinaciones de los mismos. La composición puede comprender hasta 2% de aceptor de ácido en base al peso de la composición, si es apropiado.

10 Aditivos anticorrosión, tales como compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno/azufre que contienen una estructura de triazol, una estructura de tiadiazol, una estructura de benzotriazol, una estructura de mercaptotiozol, una estructura de mercaptobenzotiazol o una estructura de bencimidazol.

15 Esta invención se refiere a una composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes para uso en neumáticos, tales como neumáticos con o sin cámara interna, tales como neumáticos de automóviles y camiones, capaz de proporcionar propiedades de sellado neumático a los neumáticos para la protección de pinchazos en la carcasa, tanto en neumáticos originales como en neumáticos recauchutados.

20 En una realización, se proporciona un neumático de caucho neumático autosellante con una banda de sellado unida de manera adherente en la dirección circunferencial en el lado interno del neumático, radialmente dentro de la banda de rodadura, comprendiendo el sellador una composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes curada, descrita anteriormente en la presente memoria, aplicada en el lado interno del neumático.

La invención también se refiere a un método para producir un neumático autosellante usando una banda de sellado con un sellador aplicado sobre un material de soporte, banda de sellado que se introduce en el neumático y se aplica en la superficie de la pared interior del neumático, que se extiende entre las regiones del hombro.

25 En una realización preferida de la invención, se proporciona una cubierta neumática que comprende una banda de rodadura circunferencial externa, una carcasa de soporte para la misma y un revestimiento de caucho interno dispuesto hacia dentro desde la carcasa de soporte, y una capa de una composición de material sellador que está dispuesta entre la carcasa y el revestimiento interno comprende la composición de material sellador según la presente invención.

30 Alternativamente, se proporciona un neumático de caucho neumático autosellante en el que el neumático tiene paredes laterales, una carcasa de soporte, cordones inextensibles, un revestimiento interno (capa de barrera contra el aire), una capa de sellador y una banda de rodadura circunferencial externa (parte de la banda de rodadura). Las paredes laterales individuales se extienden radialmente hacia adentro desde los bordes exteriores axiales de la porción de la banda de rodadura para unirse a los cordones inextensibles respectivos. La carcasa de soporte puede actuar como una estructura de soporte para la parte de la banda de rodadura y las paredes laterales. La capa de la composición de material sellador puede disponerse entre la carcasa de soporte y el revestimiento interior. La banda de rodadura circunferencial externa está adaptada para estar en contacto con el suelo cuando el neumático está en uso.

35 Para que un sellador sea práctico como una capa autosellante para un neumático, también debe formularse de modo que pueda aplicarse de manera fácil y práctica al neumático o al artículo en el que se va a utilizar. Un método para aplicar un sellador al interior de un neumático incluye las etapas de mezclar la composición del sellador con un agente de curado y rociarla en el interior del neumático a medida que se hace girar el neumático. Se produce algo de curado del sellador a medida que se hace girar el neumático debido a la mezcla de las dos partes de la composición, dando como resultado un revestimiento uniforme y sin costuras que resiste las velocidades altas y los charcos.

40 La composición descrita en la presente memoria es típicamente adecuada para la aplicación sobre un neumático posvulcanizado, ya que no se requiere calor para el curado.

45 En la presente invención, la composición de dos partes se mezcla en una unidad de mezcla/dosificación adecuada, y la composición mezclada se aplica inmediatamente sobre la superficie del sustrato diana (neumático). Después de la mezcla, la composición está diseñada para tener una resistencia verde suficiente para adherirse a la superficie interna del neumático, y se curará después de varias horas.

50 Típicamente, la composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes se aplica en un estado no curado, y se cura tras la mezcla y la deposición sobre la superficie del neumático sustrato para tener un espesor curado de entre 0,25 y 10 mm, alternativamente entre 0,5 mm y 10 mm, alternativamente entre 1 y 5 mm, dependiendo del uso final discutido más adelante. Después de la mezcla, pero antes del curado, la composición de gel curable por condensación puede aplicarse sobre un sustrato usando un dispensador adecuado tal como, por ejemplo, revestidores de cortina, dispositivos de pulverización, revestidores de boquilla, revestidores de inmersión, revestidores de extrusión, revestidores de cuchilla y revestidores de criba, que tras la formación del curado proporciona un revestimiento sobre dicho sustrato.

Los requisitos de espesor y presión requeridos variarán dependiendo del uso final del neumático en cuestión. Así, por ejemplo, para neumáticos del tipo de vehículo de pasajeros, puede tener un espesor de al menos 0,5 mm, preferiblemente entre 1 y 5 mm. Según otro ejemplo, para neumáticos para vehículos pesados o agrícolas, el espesor preferido puede estar entre 1 y 6 mm. Según otro ejemplo, para neumáticos para vehículos en el campo de equipos de movimiento de tierras o para aeronaves, el espesor preferido puede estar entre 2 y 10 mm. Finalmente, según otro ejemplo, para neumáticos de bicicleta, el espesor preferido puede estar entre 0,4 y 2 mm.

El material curado derivado de la composición selladora de silicona para neumáticos de curado por humedad de dos partes descrita anteriormente es un sólido pegajoso (a 23° C) y se caracteriza en particular, gracias a su formulación específica, por una muy alta flexibilidad y deformabilidad. Una ventaja del uso de la composición descrita en la presente memoria es que la capa curada tiene la ventaja de no exhibir, dentro de un intervalo muy amplio de temperaturas de operación para los neumáticos, prácticamente ninguna desventaja en términos de resistencia a la rodadura en comparación con un neumático que no comprende una capa autosellante. En comparación con las composiciones autosellantes sin silicona, se reducen notablemente los riesgos de una fluencia excesiva durante el uso a una temperatura relativamente alta (típicamente mayor que 60° C), una temperatura que se encuentra con frecuencia durante el uso de algunos neumáticos, ya que los materiales a base de silicona son más resistentes a los cambios extremos de temperatura que muchas alternativas orgánicas. Sus propiedades de autosellado también son mejoradas durante el uso a baja temperatura (típicamente menos que 0° C).

Además, el material curado derivado de la composición mencionada anteriormente tiene un módulo de almacenamiento de entre 9.000 y 26.000 Pa. Se ha identificado que un módulo de almacenamiento comprendido entre estos dos valores proporciona el equilibrio correcto entre blandura (pegajosidad al clavo o a sí misma) y dureza (resistencia a la fluencia/flujo bajo presión). Una formulación de silicona que exhiba tal módulo de almacenamiento a 23° C exhibirá un módulo de almacenamiento a otras temperaturas, es decir, de -25 a 100° C, que aún cumpla con el equilibrio de módulo requerido para actuar como un revestimiento auto-sellante para neumáticos.

Si un cuerpo extraño, tal como un clavo, atraviesa la estructura del neumático, la composición que sirve como capa autosellante es sometida a varias tensiones. En reacción a estas tensiones, y gracias a sus propiedades ventajosas de deformabilidad y elasticidad, dicha composición crea una zona de contacto impermeable alrededor del cuerpo. No importa si el contorno o el perfil de dicho cuerpo es uniforme o regular, la flexibilidad de la composición autosellante permite que se introduzca en aberturas de tamaño muy pequeño. Esta interacción entre la composición autosellante y el cuerpo extraño sella la zona afectada por dicho cuerpo.

En el caso de que se extraiga el cuerpo extraño, ya sea accidentalmente o intencionalmente, queda una perforación, que puede crear una fuga relativamente grande, dependiendo de su tamaño. La composición autosellante, expuesta a la presión hidrostática, es suficientemente blanda y deformable para sellar, al deformarse, la perforación, evitando que el gas de inflado se escape. En particular, en el caso de un neumático, se ha demostrado que la flexibilidad de la composición autosellante permite resistir las fuerzas de las paredes circundantes sin ningún problema, incluso durante las fases en las que el neumático cargado se deforma al correr/rodar.

Si bien la descripción anterior se ha concentrado en gran medida en el uso de la composición con neumáticos, debe entenderse que el material curado resultante de la composición descrita anteriormente puede usarse como capa resistente a la perforación en cualquier tipo de artículo "inflable", es decir, por definición, cualquier artículo que tome su forma útil cuando se infla con aire. Los ejemplos de tales artículos inflables incluyen, por ejemplo (pero no se limitan a) botes inflables y globos o pelotas utilizados para juegos o deportes. La composición de dos partes descrita se aplicaría sobre una pared interna del artículo inflable, cubriéndola completamente o al menos parcialmente.

La composición descrita anteriormente, tras el curado, es particularmente muy adecuada para usar como capa resistente a los pinchazos en un neumático para vehículos del tipo de pasajeros, SUV (vehículos utilitarios deportivos), vehículos de dos ruedas (especialmente bicicletas y motocicletas), aeronaves o vehículos industriales elegidos entre camionetas, vehículos "pesados", es decir, trenes subterráneos, autobuses, vehículos de transporte por carretera (camiones, tractores, remolques), vehículos todo terreno, tales como máquinas agrícolas o de ingeniería civil, y otros vehículos de transporte o manipulación. No tendría problemas con neumáticos para vehículos de pasajeros capaces de funcionar a muy alta velocidad o neumáticos para vehículos industriales, tales como vehículos pesados, capaces de correr/rodar y operar en condiciones de temperatura interna particularmente altas.

## Ejemplos

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de placa de cono Brookfield RV DIII utilizando la placa de cono más apropiada a 23°C, a menos que se indique lo contrario.

Para el beneficio de los ejemplos, se compraron y utilizaron los siguientes neumáticos disponibles en el mercado:

- Bridgestone Turanza ER300 205/55/16 91H,
- Continental Conti Premium Contact 5 205/55/16 91W,
- Goodyear Efficient Grip 205/55/16 91H,

## ES 2 799 718 T3

- Michelin Energy Saver 205/55/16 91V, y
- Pirelli Cinturato P7 205/55/16 91V.

### Preparación de la base A

5 73,01 g de nanotubos de carbono Nanocyl® NC 7000, 3.544,2 g de polidimetilsiloxano terminado en OH que exhibe una viscosidad de aproximadamente 50.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 63.000 g/mol y 382,8 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que exhibe una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol se añadieron en un mezclador Neulinger de 5 litros. Inicialmente se mezclaron durante 2 minutos usando un mezclador planetario a 50 rpm, luego durante otros 15 minutos usando el mezclador planetario a 50 rpm y el disco a 700 rpm y finalmente durante otros 30 minutos usando el mezclador planetario a 100 rpm y el disco a 700 rpm. El producto base resultante se descargó luego en un cubo.

### Preparación de la base B

15 1.500 g de negro de humo Evonik Printex A, 8.825 g de polidimetilsiloxano terminado en OH que exhibe una viscosidad de aproximadamente 50.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 63.000 g/mol y 973 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que exhibe una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol se añadieron en un cubo de 20 litros y se mezclaron 60 minutos con un mezclador de cubo Collomix Biax.

### Preparación de las mezclas

#### Ejemplo 1

20 24,87 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que tiene una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol y 0,133 g de titanato de tetra-n-butilo se mezclaron con un mezclador dental a 2.300 rpm durante 30 segundos. Se introdujeron 250 g de la base A en un recipiente de plástico. La premezcla de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad, 56.000 mPa.s) y titanato de tetra-n-butilo se añadió al recipiente y se mezcló durante cuatro períodos de 30 segundos en un mezclador de velocidad a 2.300 rpm.

#### Ejemplo 2

25 28,85 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que tiene una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol y 0,155 g de titanato de tetra-n-butilo se mezclaron con un mezclador dental a 2.300 rpm durante 30 segundos. Se introdujeron 290 g de la base 2 en un recipiente de plástico. La premezcla de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad, 56.000 mPa.s) y titanato de tetra-n-butilo se añadió al recipiente y se mezcló durante cuatro períodos de 30 segundos en un mezclador de velocidad a 2.300 rpm.

#### Ejemplo comparativo 1

35 40,85 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que exhibe una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol se premezclaron con 0,133 g de titanato de tetra-n-butilo. Se añadieron 250 g de la base A a un recipiente de plástico. La premezcla de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad, 56.000 mPa.s) y titanato de tetra-n-butilo se añadió al recipiente y se mezcló durante cuatro períodos de 30 segundos en un mezclador de velocidad a 2.300 rpm.

#### Ejemplo comparativo 2

40 15,89 g de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo que exhibe una viscosidad de aproximadamente 56.000 mPa.s y un peso molecular medio numérico (Mn) de 62.000 g/mol se premezcló con 0,133 g de titanato de tetra-n-butilo. Se añadieron 250 g de base A a un recipiente de plástico. La premezcla de polidimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad, 56.000 mPa.s) y titanato de tetra-n-butilo se añadió al recipiente y se mezcló durante cuatro períodos de 30 segundos en un mezclador de velocidad a 2.300 rpm.

45 Los detalles tabulados de las composiciones del Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 ensayados se proporcionan en la Tabla 1. Los resultados del ensayo sobre los neumáticos ejecutado a continuación se muestran en la Tabla 2.

### Evaluación de la dureza y el módulo de almacenamiento

50 Se utilizó un analizador de textura TA XT plus para controlar la dureza del elastómero curado. La sonda utilizada es un cilindro de policarbonato terminado por un extremo esférico. El diámetro de la sonda y la esfera es de 1,27 cm (½ pulgada). Se utilizó un programa para volver a iniciar. La velocidad del ensayo previo es 5 mm/s y la fuerza de activación es 0,1 g. La velocidad del ensayo es 1 mm/s. La sonda se inserta a una distancia de 5 mm en el producto y luego se retira a una distancia donde no se mida una fuerza significativa. La fuerza positiva y negativa máxima se

mide y se reporta aquí. Una fuerza positiva más alta es representativa de un elastómero más duro. Una fuerza negativa más alta es representativa de un elastómero más pegajoso.

Evaluación de la eficacia de sellado

5 Se cortaron agujeros de 3 mm de diámetro en la banda de rodadura de los neumáticos con la ayuda de una prensa y un cilindro de corte. El producto resultante de los Ejemplos 1, 2 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 se introdujo respectivamente en cartuchos de 310 ml y se aplicó en el interior de los neumáticos, y se alisó con una regla al grosor diseñado.

10 Los productos de los Ejemplos 1, 2 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 se aplicaron al espesor deseado para cubrir 3 agujeros en el neumático sin llenarlos. Después de 7 días de curado a 23°C y 50% de humedad relativa, los neumáticos se montaron sobre ruedas y se presurizaron a 0,1 MPa (1 bar). Se clavaron clavos de 5 mm de diámetro en los agujeros de 3 mm a una distancia de 40 mm dentro del neumático. Luego se aumentó la presión a 0,27 MPa (2,7 bares) y se retiraron los agujeros del neumático.

15 En las siguientes horas y días, los agujeros con fugas se llenaron con tapones de reparación de cuerdas sin cemento, hasta que no se observaron más fugas, utilizando opcionalmente agua para rastrear las fugas. Los neumáticos se guardaron durante dos semanas después de la reparación. Los resultados después de 14 días sin una pérdida de más que 0,01 MPa (0,1 bar) se reportan en la tabla 2. Un 3/3 significa que no se observaron fugas en ninguno de los 3 agujeros. 0/3 significa que los tres agujeros tuvieron que repararse, ya que tuvieron fugas.

Tabla 1

Composiciones

Partes en peso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
<b>Parte 1 - Base</b>				
Polidimetilsiloxano terminado en OH (viscosidad aprox. 50.000 mPa.s)	100	100	100	100
Nanotubos de carbono Nanocyl NC 7000	2,06		2,06	2,06
Negro de humo Printex A		17		
Polimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad aprox. 56.000 mPa.s)	10,8	10,8	10,8	10,8
<b>Parte 2 - Reticulador y catalizador</b>				
Polimetilsiloxano terminado en trimetoxisililo (viscosidad aprox. 56.000 mPa.s)	11,2	11,2	18,36	7,2
Titanato de tetra-n-butilo	0,06	0,06	0,06	0,06
<b>Contenido en moles de SiOH/SiOR</b>	1,46	1,37	1,10	1,79
<b>Contenido de reticulador (mmol/100 g)</b>	0,29	0,26	0,36	0,24

20

Tabla 2: Resultados de la evaluación

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
<b>Neumático (revestimiento de 5 mm de espesor)</b>	<b>Estanqueidad de los pinchazos después de 2 semanas a 0,27 MPa (2,7 bar)</b>			
Bridgestone	3/3	3/3	3/3	2/3
Continental	3/3	3/3	0/3	0/3
Goodyear	3/3	3/3	1/3	1/3

ES 2 799 718 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
<b>Neumático (revestimiento de 5 mm de espesor)</b>	<b>Estanqueidad de los pinchazos después de 2 semanas a 0,27 MPa (2,7 bar)</b>			
Michelin	3/3	3/3	2/3	2/3
Pirelli	3/3	3/3	3/3	3/3
<b>Neumático (revestimiento de 3 mm de espesor)</b>	<b>Estanqueidad de los pinchazos después de 2 semanas a 0,27 MPa (2,7 bar)</b>			
Bridgestone	2/3	3/3	2/3	1/3
Continental	3/3	3/3	0/3	0/3
Goodyear	3/3	3/3	2/3	0/3
Michelin	3/3	0/3	0/3	1/3
Pirelli	2/3	3/3	1/3	0/3
	<b>Analizador de textura</b>			
F + (g)	210	217	290	138
F- (g)	100	93	33	77

El Ejemplo 1 muestra excelentes resultados para la estanqueidad, mientras que los Ejemplos comparativos 1 y 2 muestran numerosas fallas en el ensayo. Esto muestra que se requiere una densidad de reticulación apropiada para obtener un producto que selle los neumáticos.

- 5 Los resultados del analizador de textura de los ejemplos indican que se debe lograr un compromiso en la dureza y la pegajosidad para un rendimiento adecuado en el neumático. Un material demasiado rígido (Ejemplo comparativo 1) no exhibirá suficiente pegajosidad para poder cerrar definitivamente la brecha, mientras que un material demasiado blando (Ejemplo comparativo 2) no exhibirá suficiente dureza para evitar el deslizamiento del material fuera del agujero. Los Ejemplos 1 y 2 exhiben un equilibrio apropiado de dureza y pegajosidad para cerrar la brecha causada por el clavo sin exhibir fluencia.
- 10

- Las mediciones de reología en el Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 indican que un intervalo de temperatura de -20 a 80°C tiene un impacto muy limitado en el módulo de almacenamiento del producto. Este intervalo de temperatura es típico de temperaturas extremas que un neumático puede necesitar soportar durante su vida útil. Esto resalta la ventaja potencial de la tecnología de silicona como sellador de neumáticos sobre otras alternativas orgánicas, que exhiben típicamente una variación mucho mayor en las mediciones de reología en este intervalo de temperatura.
- 15

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples, que comprende
- (i) al menos un polímero terminado en sililo curable por condensación que tiene al menos uno, típicamente al menos dos grupos funcionales hidroxilo por molécula;
- 5 (ii) un reticulador seleccionado del grupo de
- silanos que tienen al menos 2 grupos hidrolizables, alternativamente al menos 3 grupos hidrolizables por grupo de molécula; y/o
  - moléculas funcionales sililo que tienen al menos 2 grupos sililo, conteniendo cada grupo sililo al menos un grupo hidrolizable,
- 10 y
- (iii) un catalizador de condensación seleccionado del grupo de titanatos y/o zirconatos, y además incluye una carga;
- en donde (i), (ii) y (iii) no se almacenan juntos en una sola parte,
- caracterizada por que la relación molar de grupos hidroxilo unidos a silicio totales a grupos hidrolizables totales está entre 0,5:1 y 2:1 usando un reticulador que contiene silano o 0,5:1 a 10:1, usando moléculas con función sililo que contienen reticulador y la relación molar de funciones M-OR del catalizador a la suma de la humedad presente en la composición, determinada de acuerdo con ISO 787-2:1981, y los grupos hidroxilo unidos a silicio totales está entre 0.01:1 y 0.6:1, donde M es titanio o circonio.
- 15
2. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la viscosidad del polímero (i) y el reticulador (ii) cuando se mezclan a 23°C es al menos 40.000 mPa.s, medida utilizando un viscosímetro de placa de cono Brookfield como se describe en la descripción.
- 20
3. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la carga se selecciona de sílices de pirólisis y precipitadas, carbonato de calcio, negro de humo, perlas de vidrio huecas y/o nanotubos de carbono.
- 25
4. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la carga son nanotubos de carbono de paredes múltiples y/o negro de humo.
5. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 4, caracterizada por que la relación molar de los grupos hidroxilo unidos a silicio totales a los grupos hidrolizables totales está entre 1:1 y 2:1.
- 30
6. Una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 5, caracterizada por que la composición se almacena en dos partes, una parte base que comprende polímero (i) y carga, cuando está presente, y una parte de curado que comprende reticulador (ii) y catalizador (iii).
- 35
7. Un sellador de silicona autosellante curado por humedad para un artículo inflable que es el producto de reacción de condensación de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
8. Un artículo inflable autosellante, que comprende el sellador de silicona autosellante curado por humedad de acuerdo con la reivindicación 7.
9. Un artículo inflable autosellante de acuerdo con la reivindicación 8, en la forma de un neumático.
10. Un neumático autosellante de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende:
- 40 a) cuerpo del neumático que está hecho de un material flexible y hermético y está adaptado para ensamblarse con una llanta;
  - b) un sellador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, adaptado para sellar un pinchazo en el cuerpo del neumático.
- 45
11. Un artículo inflable autosellante de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, que tiene una capa resistente a la punción, en donde la capa resistente a la punción es una capa de sellador formado a partir del curado de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
12. Un artículo inflable autosellante según la reivindicación 11, en donde la capa resistente a la punción tiene un grosor mayor que 0,3 mm.

## ES 2 799 718 T3

13. Un artículo inflable autosellante según la reivindicación 11 o 12, en donde la capa resistente a la punción tiene un espesor de entre 0,5 mm y 10 mm.
14. Un artículo inflable autosellante según la reivindicación 11, 12 o 13, en donde la capa resistente a la punción se coloca en una pared interna del artículo inflable.
- 5 15. El uso de una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para reparar neumáticos.
16. El uso de una composición selladora de silicona de curado por humedad, autosellante, de partes múltiples de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en aplicaciones de estanqueidad a líquidos y gases, tales como tubos, tuberías, tanques de almacenamiento de gas, contenedores y construcciones.
- 10 17. Un neumático autosellante producido con una silicona de curado por humedad de dos partes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.