MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(19) ES (11) (21) NUMERO 457.581 (10) A 1

(22) FECHA DE PRESENTACION 5-4-77

ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
687,773	19-5-76	Estados Unidos.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

(54) TITULO DE LA INVENCION

UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE CAUCHO DE SILICONA.-

(71) SOLICITANTE (S)

DOW CORNING CORPORATION.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Midland, Michigan 48640- ESTADOS UNIDOS.-

(72) INVENTOR (ES)

James Aloysius Marinik.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.-

4 octubre 1978

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

Esta invención se refiere a una composición de caucho de silicona a base de una goma y a un método de preparación de dicho caucho.

En general se conoce el uso de fibras de materiales fibrosos en materiales poliméricos para obtener productos con propiedades útiles. El uso de fibras de materiales fibrosos en las composiciones de caucho de silicona se ha visto algo limitado debido a que muchas de las fibras son incompatibles con las gomas de silicona o debido a que las fibras ejercen efectos perjudiciales sobre el caucho de silicona en las condiciones de aplicación. Uno de estos materiales fibrosos es el asbesto crisotilo fibroso. Este asbesto reduce rápidamente las propiedades físicas del caucho de silicona por envejecimiento bajo la acción del calor, a no ser que se agregue un compuesto de silicio alcoxilado para estabilizar al asbesto. Esta estabilización ha sido descrita por Metevia y colaboradores en la patente estadounidense 3.453.228. Como ilustran Metevia y colaboradores, para utilizar materiales fibrosos o fibras en el caucho de silicona, se requieren habitualmente algunos medios especiales, ya sea en los ingredientes utilizados o en el método de preparación o en ambos casos.

Las fibras recientemente aparecidas, cuando se utilizan en las composiciones de caucho de silicona de esta invención, también requieren la presencia de ciertos ingredientes para conseguir combinaciones de gran resistencia a la tracción, elevado módulo y gran resistencia al desgarramiento.

Hemos tratado de obtener una composición de caucho de silicona que pueda ser curada a un caucho de silicona que presente una combinación de elevado módulo y gran resistencia al

desgarramiento.

Esta invención se refiere a una composición de caucho de silicona que comprende una goma de diorganosiloxano, una carga de sílice reforzante, un compuesto de diorganosilicio hidroxilado, fibras de escoria de alto horno fibrizada y, opcionalmente, un compuesto de alcoxisilicio. Esta composición puede ser mejorada en cuanto a sus propiedades de resistencia al aceite mediante la inclusión de peróxido magnésico en la misma.

Por consiguiente, esta invención proporciona una composición de caucho de silicona constituída por:

(A) 100 partes en peso de una goma de polidiorganosiloxano que contiene como radicales orgánicos uno o más radicales metilo, fenilo, vinilo, etilo y 3,3,3-trifluorpropilo, con la condición de que por lo menos el 50 % de los radicales orgánicos de la goma de polidiorganosiloxano son metilo y no más del 2 % son vinilo, estando bloqueada terminalmente la goma de polidiorganosiloxano con radicales hidroxilo o con unidades triorganosiloxi, donde los radicales orgánicos son los que acabamos de definir;

(B) de 25 a 75 partes en peso de una carga de sílice reforzante;

(C) de 5 a 20 partes en peso de un compuesto de diorganosilicio hidroxilado, que contiene por término medio alrededor de dos radicales hidroxilo por molécula, por lo menos un 3 % en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio, calculado sobre el peso del compuesto de diorganosilicio hidroxilado y donde los radicales orgánicos son una combinación de radicales metilo, fenilo y vinilo en una proporción de 10 a 50 % de radicales fenilo, de 2 a 20 % de radicales vini

lo y el resto de radicales metilo;

(D) de 20 a 80 partes en peso de fibras de escoria de alto horno fibrizada, con una longitud media de 0,0001 a 0,0005 metros y un diámetro de 0,000001 a 0,00001 metros y

(E) de 0 a 10 partes en peso de un compuesto de alcoxi - silicio conteniendo como mínimo un 25 % de radicales alcoxi unidos al silicio, cuyos radicales alcoxi pueden ser uno o más de los grupos metoxi, etoxi y propoxi y donde cualquier grupo orgánico monovalente restante unido a los átomos de silicio está unido a través de enlaces silicio-carbono y es metilo, etilo o vinilo.

Esta invención también se refiere a un método de preparación de estas composiciones de caucho de silicona, por combinación de los ingredientes A, B, C, D y opcionalmente E, especialmente en presencia de carbonato amónico, y calefacción de la mezcla a presión reducida durante 30 minutos como mínimo, a 100-200°C. Las composiciones que contienen óxido magnésico pueden prepararse por adición del óxido magnésico antes o después de la etapa de calefacción.

Los cauchos de silicona curados de esta invención pueden ser utilizados como juntas de estanqueidad, juntas obturadoras u otras aplicaciones de este tipo, que requieren un caucho de silicona de elevado módulo. Los cauchos de silicona que contienen el óxido magnésico son especialmente útiles como juntas de estanqueidad de ejes debido a sus propiedades de resistencia a los aceites.

Las gomas de polidiorganosiloxano utilizadas en las composiciones de esta invención son muy conocidas en la técnica. Las gomas pueden prepararse a partir de unidades repetidas de diorganosiloxano, tales como unidades dimetilsiloxa-

no, unidades fenilmetilsiloxano, unidades difenilsiloxano, unidades metilvinilsiloxano, unidades metiletilsiloxano y unidades 3,3,3-trifluorpropilmetilsiloxano. Dentro del término de goma de polidiorganosiloxano, pueden estar presentes otras unidades tales como unidades monoorganosiloxano y unidades SiO_2 para proporcionar cierta ramificación del polímero. Las gomas de polidiorganosiloxano pueden estar terminadas por radicales hidroxilo o unidades triorganosiloxi, tales como unidades trimetilsiloxano, unidades dimetilvinilsiloxi y unidades fenilmetilvinilsiloxi. Las gomas tienen unas viscosidades a 25°C superiores a 1000 pascales-segundo (Pa.s) y preferiblemente superiores a 5000 Pa.s. Por lo menos el 50 % de los radicales orgánicos de la goma de polidiorganosiloxano son radicales metilo y no más del 2 % de los radicales orgánicos son radicales vinilo, preferiblemente de 0,1 a 0,5 % de radicales vinilo.

La carga de sílice reforzante, (B), puede ser, por ejemplo, una sílice ahumada, una sílice precipitada o un aerogel de sílice. También puede haber presentes otras cargas como cargas diluyentes, por ejemplo carbonato cálcico, cuarzo machacado, tierra de diatomeas, dióxido de titanio y negro de humo. Las cargas diluyentes pueden utilizarse en proporciones de hasta 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de goma (A).

El compuesto de diorganosilicio hidroxilado (C) contiene por término medio alrededor de dos radicales hidroxilo por molécula. El compuesto de diorganosilicio hidroxilado contiene como mínimo un 3 % en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio, calculado sobre el peso del compuesto (C). Los radicales orgánicos de (C) son una combinación de

radicales metilo, fenilo y vinilo. El fenilo está presente en una proporción del 10 al 50 %, el vinilo está presente en una proporción del 2 al 20 % y el resto de los radicales orgánicos son radicales metilo hasta el 100 % de los radicales orgánicos. El compuesto de diorganosilicio hidroxilado puede ser un compuesto único o una mezcla de compuestos. Por ejemplo, el compuesto de diorganosilicio hidroxilado puede ser una mezcla de polidimetilsiloxano líquido bloqueado en los extremos con un grupo hidroxilo, polimetilvinilsiloxano líquido bloqueado en los extremos con hidroxilo y difenilsilanodiol, una mezcla de un polimetilvinilsiloxano líquido bloqueado en los extremos con hidroxilo y un polidiorganosiloxano líquido bloqueado en los extremos con hidroxilo constituído por unidades de dimetilsiloxano y unidades de difenilsiloxano o un polidiorganosiloxano líquido bloqueado en los extremos con hidroxilo constituído por unidades de dimetilsiloxano, unidades de difenilsiloxano y unidades de metilvinilsiloxano.

Las fibras de escoria de alto horno fibrizada (D) son fibras inorgánicas o minerales que se obtienen por procesado de la escoria de alto horno. Estas fibras tienen una longitud media de 0,0001 a 0,0005 metros con un diámetro de 0,000001 a 0,00001 metros. Un ejemplo específico de una fibra de escoria de alto horno fibrizada presenta por análisis los siguientes componentes que, sin embargo, no reflejan específicamente la estructura química: 42,1 % en peso de SiO_2, 35,4 % en peso de CaO, 8,1 % en peso de Al_2O_3, 7,8 % en peso de MgO y 6,6 % en peso de otros productos inorgánicos. Esta fibra particular tiene un peso específico de 2,7, una resistencia a la tracción de 20,7 a 1379 megapascales, una resistencia a

la tracción media para una sola fibra de 482,6 megapascales, un módulo de elasticidad de 103,4 gigapascales, una temperatura de transición vítrea, T_g, de 760°C, una temperatura de desvitrificación, T_{desv}, de 849°C y un punto de fusión, T_{fus}, de 1260 a 1316°C.

El compuesto de alcoxisilicio, (E), opcionalmente presente en la composición de esta invención puede ser un alcoxisilano o un siloxano que contienen como mínimo 25 % en peso de radicales alcoxi unidos al silicio, seleccionados entre metoxi, etoxi o propoxi. El compuesto de alcoxisilicio puede contener radicales orgánicos monovalentes unidos a los átomos de silicio a través de enlaces silicio-carbono y entre éstos se encuentran los radicales metilo, etilo y vinilo. Estos compuestos de alcoxisilicio pueden ser ilustrados por el metiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, ortosilicato de tetraetilo, hidrolizados parciales de los silanos como polisilicato de etilo y mezclas como polisilicato de etilo y metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano y metiltrimetoxisilano y ortosilicato de tetraetilo, metiltrimetoxisilano y viniltrimetoxisilano. Preferiblemente, el compuesto de alcoxisilicio es el metiltrimetoxisilano. El compuesto de alcoxisilicio, (E), preferiblemente contiene como mínimo un 35 % en peso de radicales alcoxi unidos al silicio.

La mejor forma de preparación de las composiciones de esta invención consiste en mezclar los ingredientes (A), (B), (C), (D) y opcionalmente (E) y calentar esta mezcla a presión reducida durante 30 minutos como mínimo, a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente durante una hora como mínimo a una temperatura de 110 a 180°C. La

calefacción se realiza preferiblemente en presencia de carbonato amónico o de bicarbonato amónico, en una proporción de 0,01 a 1 parte en peso por cada 100 partes en peso de goma (A). Otro método posible consiste en calentar solamente los ingredientes (A), (B) y (C) y después agregar los ingredientes (D) y opcionalmente (E) después de la etapa de calefacción. Esta alternativa suele presentar inconsistencias y valores algo más bajos para la resistencia al desgarramiento. Aunque (E) no es un ingrediente esencial para mejorar la resistencia al desgarramiento del caucho de silicona curado, se prefiere utilizar (E) en proporciones de 2 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de (A). Después de la etapa de calefacción, la mezcla se enfría por debajo de 100°C y puede ser almacenada para su uso posterior o puede ser catalizada para la vulcanización, por ejemplo con un peróxido orgánico. El método de vulcanización no es estrechamente crítico y pueden utilizarse muchos tipos de vulcanización conocidos y métodos como curado por radiación, por ejemplo radiación gamma. En general, se utiliza un peróxido orgánico para la vulcanización. Los peróxidos orgánicos pueden agruparse en dos categorías, un peróxido orgánico no específico y un peróxido orgánico específico de los grupos vinilo. Entre los peróxidos orgánicos no específicos se encuentran, por ejemplo, el peróxido de benzoílo, el peróxido de 2,4-diclorobenzoílo y el perbenzoato de t-butilo. Entre los peróxidos orgánicos específicos del vinilo se encuentran, por ejemplo, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de dicumilo y el 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Los peróxidos orgánicos específicos del vinilo son preferiblemente utilizados con la goma (A) que contiene de 0,1 a 0,5 % del

radical vinilo. La cantidad de peróxido orgánico es preferiblemente de 0,1 a 5 partes del peso de la goma (A).

Los cauchos de silicona se preparan calentando las composiciones que contienen peróxido por encima de la temperatura de activación del peróxido, durante un tiempo suficiente para vulcanizar la composición de caucho de silicona. Las temperaturas de activación y los tiempos de curado varían con el peróxido particular utilizado, pero generalmente es suficiente una temperatura entre 150 y 180°C, durante 3 a 10 minutos, para vulcanizar a la mayoría de las composiciones. Las propiedades físicas de algunas de estas composiciones pueden ser mejoradas si se someten a post-curado, por ejemplo durante 2 horas a 200°C.

Puede prepararse un caucho de silicona con una mayor resistencia al aceite incluyendo en la composición óxido magnésico finamente dividido, en cantidades de hasta 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de la goma (A). Preferiblemente, estas cantidades pueden ser de 4 a 8 partes en peso de óxido magnésico por cada 100 partes en peso de goma (A). El óxido magnésico puede ser agregado antes de la etapa de calefacción o después de la misma. La resistencia al aceite antes mencionada se refiere a los aceites encontrados en el equipo motorizado, tales como aceites de motores y otros aceites lubricantes, como los aceites de transmisión.

También pueden prepararse composiciones de caucho de silicona que contengan otros aditivos convencionales de los cauchos de silicona, tales como aditivos estabilizantes al calor, por ejemplo óxido férrico, hidrato cérico, borato de cinc y circonato bárico; aditivos retardantes de la llama, por ejemplo platino, negro de humo y dióxido de titanio ahu-

mado; antioxidantes, pigmentos y colorantes; y promotores de la adición.

El caucho de silicona curado de esta invención es un producto con mayor módulo y mayor resistencia al desgarramiento cuando se compara con los cauchos de silicona curados preparados sin las fibras, además de presentar propiedades mejoradas sobre el caucho de silicona curado con fibras pero sin el compuesto de diorganosilicio hidroxilado antes definido. En muchos cauchos de silicona de la técnica anterior, se encuentra que cuando mejora una propiedad disminuye otra y con frecuencia se establecen situaciones de compromiso. Por ejemplo, se conocen cauchos de silicona de elevado módulo pero habitualmente en ellos ha disminuído la resistencia al desgarramiento mientras que se conocen cauchos de silicona de gran resistencia al desgarramiento pero de módulo reducido. Los cauchos de silicona de esta invención no alcanzan las máximas resistencias al desgarramiento conocidas pero entre los cauchos de silicona de elevado módulo, estos se consideran cauchos de silicona de gran resistencia al desgarramiento.

Estos cauchos de silicona encuentran aplicación en juntas de estanqueidad, juntas de obturación, tuberías y otros artículos donde se necesita un caucho de silicona de elevado módulo con gran resistencia al desgarramiento. Cuando hay presente óxido magnésico, el caucho de silicona encuentra aplicación como junta de estanqueidad para ejes, debido a su resistencia a los aceites.

La invención es ilustrada además en los siguientes ejemplos. Todas las partes son partes en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

A. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 100 partes de goma de polidiorganosiloxano bloqueada en los extremos con dimetilvinilsiloxi, con una plasticidad Williams de 1,5 mm aproximadamente y constituída por 99,77 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,23 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano (denominada en lo que sigue Goma A), 45 partes de carga de sílice ahumada, 10 partes de un polidiorganosiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo, conteniendo de 9 a 13 % en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio y constituído por 67 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 33 moles por ciento de unidades difenilsiloxano (denominado en lo que sigue Compuesto A), 1,0 partes de polimetilvinilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo, conteniendo de 4,0 a 5,5 % en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio (denominado en adelante Compuesto B), 5 partes de metiltrimetoxisilano, 50 partes de fibras de escoria de alto horno fibrizada , con una longitud media de 0,000275 metros y un diámetro medio de 0,000005 metros y definida además aquí como los ejemplos específicos de una fibra de escoria de alto horno fibrizada y 0,5 partes de carbonato amónico. La mezcla resultante se calienta a presión reducida a 120°C, durante una hora, después se enfría aproximadamente a la temperatura ambiente y se muelen con la mezcla enfriada 6,5 partes de óxido magnésico finamente dividido, 1,09 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte y 3,26 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y una goma de polidiorganosiloxano bloqueada en los extremos con di-

metilvinilsiloxi con una plasticidad Williams de aproximadamente 1,5 mm y constituída por 99,858 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,142 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano (denominada en lo que sigue Goma B).

B. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se omite el carbonato amónico.

C. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se utilizan 0,1 partes de carbonato amónico en lugar de 0,5 partes de carbonato amónico.

D. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se incluyen 2,3 partes de dióxido de titanio ahumado y el óxido magnésico en la mezcla preparada en la amasadora y no se agrega óxido magnésico después de la etapa de calefacción.

E. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que la Goma A se sustituye por un polidiorganosiloxano bloqueado en los extremos con dimetilvinilsiloxi, con una plasticidad Williams de 1,5 mm aproximadamente y constituído por 99,73 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,27 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano.

F. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 94 partes de Goma A, 45 partes de carga de sílice ahumada, 10 partes de Compuesto A, 1,0 partes de Compuesto B, 50 partes de las fibras definidas en A, 5 partes de metiltrimetoxisilano, 0,1 partes de carbonato amónico y 13 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido magnésico y Goma B. La mezcla resultante se ca-

lienta a presión reducida a 120°C, durante una hora, después se enfría aproximadamente a la temperatura ambiente y se muelen con la mezcla fría 1,09 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte y 3,27 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B.

G. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 100 partes de un polidiorganosiloxano con una plasticidad Williams de 1,5 mm aproximadamente, estando bloqueado en los extremos con grupos hidroxilo y dimetilvinilsiloxi, y estando constituído por 99,78 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,22 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano, 45 partes de una carga de sílice ahumada, 10 partes de Compuesto A, 1,0 partes de Compuesto B, 50 partes de la fibra definida en A, 5,0 partes de metiltrimetoxisilano, 2,3 partes de dióxido de titanio ahumado, 0,5 partes de carbonato amónico y 6,5 partes de óxido magnésico finamente dividido. La mezcla resultante se calienta a presión reducida a 120°C durante una hora, después se enfría aproximadamente a la temperatura ambiente y se muelen con la mezcla enfriada aproximadamente a la temperatura ambiente y se muelen con la mezcla enfriada 1,1 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte y 3,3 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B.

H. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en G, a excepción de que la goma se sustituye por otra constituída por 99,75 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,25 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano.

I. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en G, a excepción de que la goma se sustituye por otra constituída por 99,67 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,33 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano.

Las composiciones de caucho de silicona anteriores se curan en prensa a las temperaturas y durante los tiempos indicados en la Tabla I. Las composiciones de caucho de silicona A, Operación n° 3, B, D, E y F se someten a una operación de post-curado de 2 horas a 200°C. Las propiedades físicas se determinaron por los siguientes procedimientos y se obtuvieron los resultandos indicados en la Tabla I. La dureza fué determinada por el método ASTM-D-2240, con los resultados indicados en la escala Shore A. La resistencia a la tracción a la ruptura y el alargamiento a la ruptura se determinaron por el método ASTM-D-412, estando indicados los resultados en kilopascales (kPa) y % respectivamente. El módulo se determinó por el método ASTM-D-412, al 100 % de alargamiento, estando indicados los resultados en kPa. La resistencia al desgarramiento se determinó por el método ASTM-D-624 con el Troquel B y los resultados están indicados en newtons por metro (N/m). La compresión permanente se determinó por el método ASTM-D-395 al cabo de 22 horas a 177°C, estando indicados los resultados en %. Las muestras curadas de las operaciones n° 2 y n° 3 se sumergieron en ensayos diferentes en Dexron II ATF y aceite ASTM n° 3. Las propiedades físicas se determinaron sobre las muestras después de haber sido sumergidas durante 168 horas a 150°C. Los resultados están indicados en la Tabla II.

EJEMPLO 2

A. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 100 partes de una goma de polidiorganosiloxano bloqueado en los extremos con dimetilvinilsiloxi, con una plasticidad Williams de 1,5 mm aproximadamente y constituída por 99,79 moles por ciento de unidades dimetilsiloxano y 0,21 moles por ciento de unidades metilvinilsiloxano (denominada en lo que sigue Goma C), 45 partes de carga de sílice ahumada, 1,0 partes de Compuesto B, 7 partes de polidimetilsiloxano bloqueado en los extremos con hidroxilo y con un contenido en hidroxilo unido al silicio comprendido entre 3,7 y 4,2 % en peso (denominado en lo que sigue Compuesto C), 4,0 partes de difenilsilanodiol, 1,0 partes de un polidiorganosiloxano bloqueado en los extremos con dimetilvinilsiloxi, con una viscosidad de 8 a 25 pascales-segundos (Pa.s) (denominado en lo que sigue Compuesto D). La mezcla resultante se calienta a presión reducida durante 3 horas, a una temperatura comprendida entre 170 y 180°C, con purga de nitrógeno y después se enfría a la temperatura ambiente aproximadamente. A 100 partes de la mezcla enfriada se añaden por molienda 50 partes de la fibra definida en el Ejemplo 1, A, 5 partes de polisilicato de etilo y 0,775 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte.

B. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se emplean 30 partes de fibra en lugar de las 50 partes.

C. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A hasta la etapa de calefacción. A la mezcla

enfriada se añaden en un molino 40 partes de fibra como la definida en el Ejemplo 1, A y 4 partes de polisilicato de etilo. A 100 partes de esta mezcla que contiene la fibra se añaden en un molino 3,0 partes de óxido magnésico finamente dividido, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B y 0,5 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte.

D. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en C, a excepción de que las fibras y el polisilicato de etilo se agregan a la mezcla antes de la etapa de calefacción.

E. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en C, a excepción de que se utilizan 4,0 partes de metiltrimetoxisilano en lugar de las 4,0 partes de polisilicato de etilo.

F. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en E, a excepción de que las fibras y el metiltrimetoxisilano se agregan a la mezcla antes de la etapa de calefacción.

G. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A hasta las etapas de calefacción y enfriamiento. A 100 partes de la mezcla enfriada se añaden en un molino 50 partes de fibras como las definidas en el Ejemplo 1, A y 5 partes de polisilicato de etilo. A 100 partes de esta nueva mezcla se añaden por molienda 3,5 partes de óxido magnésico finamente dividido, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B y 0,5 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y un ingrediente inerte.

H. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A hasta las etapas de calefacción y enfriamiento. A 100 partes de la mezcla enfriada se añaden por molienda 30 partes de fibras como las descritas en el Ejemplo 1, A, 4 partes de polisilicato de etilo, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B, 1,0 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte y 4 partes de una mezcla de 50 partes de borato de cinc, 36,9 partes de Goma B, 9,3 partes de carga de sílice ahumada y 3,8 partes de Compuesto C.

I. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A hasta las etapas de calefacción y enfriamiento. A 100 partes de la mezcla enfriada, se añaden por molienda 50 partes de las fibras definidas en el Ejemplo 1, A, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B, 3,0 partes de polisilicato de etilo y 0,8 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte.

Las composiciones de caucho de silicona anteriores se curan por moldeo en prensa durante los tiempos y a las temperaturas indicados en la Tabla III. Las propiedades se determinaron en la forma descrita en el Ejemplo 1 y los resultados están indicados en la Tabla III. Las muestras curadas de las Operaciones núms. 9 a 16 se sumergieron en el líquido de transmisión automática Dexron (nombre comercial) II ATF, Texamatic Fluid-TL 8570, Texaco Inc., New York City, New York 10017, durante 168 horas a 150°C, antes de determinar las propiedades físicas. Las propiedades se determinaron como se ha descrito en el Ejemplo 1 y están indicadas en la

Tabla IV.

EJEMPLO 3

A. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 100 partes de Goma A, 45 partes de una carga de sílice ahumada, 7,0 partes de Compuesto C, 1,0 partes de Compuesto B, 1,0 partes de Compuesto D, 4,0 partes de difenilsilanodiol, 50 partes de las fibras descritas en el Ejemplo 1, A y 4,0 partes de metiltrimetoxisilano. La mezcla resultante se calienta a presión reducida a 120°C durante una hora, después se enfría y a la mezcla enfriada se añaden por molienda 6,5 partes de óxido magnésico finamente dividido. A 100 partes de la mezcla resultante que contiene óxido magnésico se añaden por molienda 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B y 0,6 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte.

B. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se utilizan 5,0 parter de metiltrimetoxisilano en lugar de las 4,0 partes de metiltrimetoxisilano.

C. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se utilizan 6,0 partes de metiltrimetoxisilano en lugar de 4,0 partes de metiltrimetoxisilano.

D. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en A, a excepción de que se utilizan 7,5 partes de metiltrimetoxisilano en lugar de 4,0 partes de metiltrimetoxisilano.

Las composiciones de caucho de silicona anteriores se curan por moldeo en prensa durante 10 minutos a 171°C y des-

pués se someten a post-curado durante 2 horas a 200°C. La Operación n° 2 muestra las propiedades del caucho de silicona curado sin post-curado. Las propiedades se determinaron como se ha descrito en el Ejemplo 1 y los resultados están indicados en la Tabla V.

EJEMPLO 4

A. Se prepara una composición de caucho de silicona mezclando en una amasadora comercial 100 partes de Goma C, 50 partes de carga de sílice ahumada, 9 partes de Compuesto C, 1,0 partes de Compuesto B, 1,0 partes de Compuesto D y 4,0 partes de difenilsilanodiol. La mezcla resultante se calienta a presión reducida durante 3 horas, a una temperatura comprendida entre 170 y 180°C, con purga de nitrógeno y después se enfría a la temperatura ambiente aproximadamente. A esta mezcla enfriada se añaden en un molino 24 partes de tierra de diatomeas y 32 partes de cuarzo machacado de 5 micras. A 100 partes de la mezcla molida, se añaden por molienda 3,7 partes de tierra de diatomeas, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de hidrato cérico y una goma de polidimetilsiloxano bloqueada en los extremos con hidroxilo, con una plasticidad Williams de 1,7 mm aproximadamente, 1,5 partes de una mezcla de pesos iguales de óxido férrico y Goma B y 4,5 partes de una mezcla de 50 partes de borato de cinc, 36,9 partes de Goma B, 9,3 partes de carga de sílice ahumada y 3,8 partes de Compuesto C. Esta composición se vulcaniza por molienda en 100 partes, 0,41 partes de una mezcla de pesos iguales de 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una carga inerte. Esta composición se presenta como ilustración de un caucho de silicona de elevado módulo de la técnica anterior y se da solamente con fines comparativos.

B. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en el Ejemplo 1, A, a excepción de que se omiten las 5 partes de metiltrimetoxisilano y se utilizan 0,05 partes de carbonato amónico en lugar de las 0,5 partes de este mismo compuesto allí utilizadas.

C. Se prepara una composición de caucho de silicona como la descrita en el Ejemplo 1, A, a excepción de que las fibras y las 5 partes de metiltrimetoxisilano se mezclan entre sí antes de agregarlas a la mezcla y se utilizan 0,05 partes de carbonato amónico en lugar de las 0,5 partes en peso de este mismo compuesto utilizadas en aquel ejemplo.

Las Composiciones A, B y C se curan en prensa durante los tiempos y a las temperaturas indicados en la Tabla VI. Las muestras de las Composiciones B y C se someten a postcurado como se indica en la Tabla VI. Las propiedades físicas se determinaron en la forma descrita en el Ejemplo 1 y se encuentran en la Tabla VI.

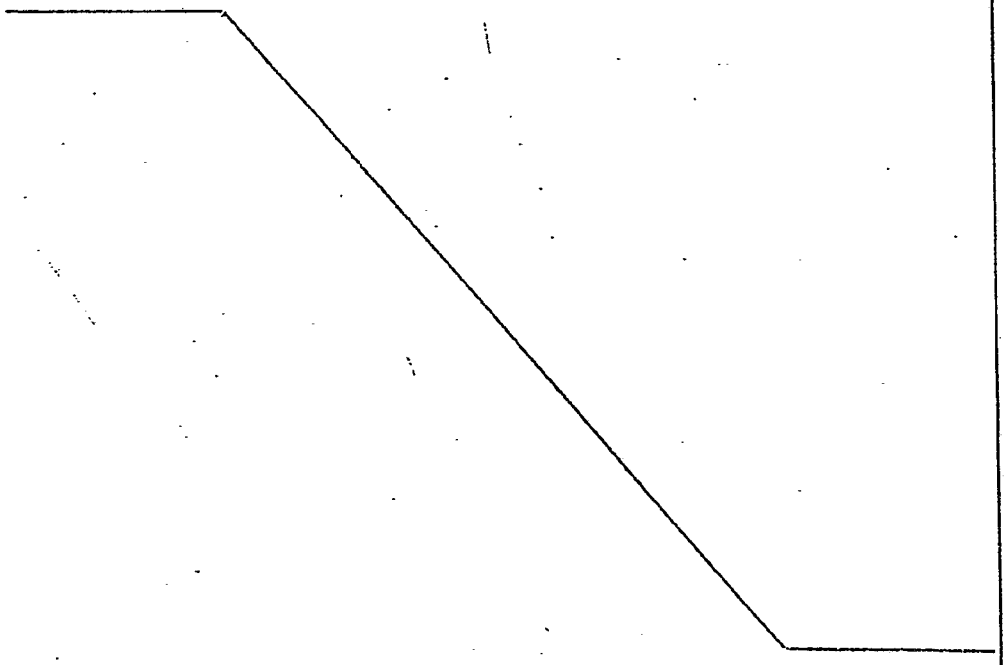

TABLA I

Operación nº	Composición	Condiciones de curado: Tiempo, minutos	Condiciones de curado: Temperatura, °C	Dureza	R. tracción, kPa	Alargamiento	R. desgarramiento N/m	Módulo kPa	Compresión permanente
1	A	4	190	78	7067	90	29.421	-	-
2	A	10	190	78	7239	70	36.076	-	26,6
3	A	10	190	-	8094	50	-	-	-
4	B	10	171	82	6619	190	27.495	6619	19,7
5	C	10	171	79	6357	120	26.619	6067	21,9
6	D	10	171	80	7515	60	26.269	-	18,9
7	E	10	171	79	6343	110	27.320	5688	24,8
8	F	10	171	80	6412	90	28.546	-	-
9	G	4	190	81	6274	100	29.246	6067	17,5
10	H	4	190	79	6550	110	27.320	6136	17,6
11	I	4	190	80	6136	130	27.320	5723	17,8

TABLA II

Operación nº	Dureza	Variación de dureza	R. tracción, kPa	% de variación de la R. tracción	Alargamiento, %	% de variación del alargamiento	Aumento de volumen, %
2.Dexron II ATF	68	-10	665	-36,7	160	+128,6	+25,7
2.Aceite ASTM nº3	67	-11	850	-19,0	70	0,0	+30,3
3.Dexron II ATF	68	-	680	-42,1	160	+220	+29,5
3.Aceite ASTM nº3	68	-	795	-32,3	70	+ 40	+31,1

TABLA I

Operación nº	Composición	Condiciones de curado: Tiempo, minutos	Condiciones de curado: Temperatura, °C	Dureza	R. tracción, kPa	Alargamiento
1	A	4	190	78	7067	90
2	A	10	190	78	7239	70
3	A	10	190	-	8094	50
4	B	10	171	82	6619	100
5	C	10	171	79	6357	120
6	D	10	171	80	7515	60
7	E	10	171	79	6343	110
8	F	10	171	80	6412	90
9	G	4	190	81	6274	100
10	H	4	190	79	6550	110
11	I	4	190	80	6136	130

TABLA II

Operación nº	Dureza	Variación de dureza	R. tracción, kPa	% de variación de la R. tracción	Alar
2.Dexron II ATF	68	-10	665	-36,7	1
2.Aceite ASTMnº3	67	-11	850	-19,0	
3.Dexron II ATF	68	-	680	-42,1	1
3.Aceite ASTMnº3	68	-	795	-32,3	

TABLA I

Dureza	R. tracción, kPa	Alargamiento	R. desgarramiento N/m	Módulo kPa	Compresión permanente
78	7067	90	29.421	-	-
78	7239	70	36.076	-	26,6
-	8094	50	-	-	-
82	6619	190	27.495	6619	19,7
79	6357	120	26.619	6067	21,9
80	7515	60	26.269	-	18,9
79	6343	110	27.320	5688	24,8
80	6412	90	28.546	-	-
81	6274	100	29.246	6067	17,5
79	6550	110	27.320	6136	17,6
80	6136	130	27.320	5723	17,8

TABLA II

cción, kPa	% de variación de la R. tracción	Alargamiento, %	% de variación del alargamiento	Aumento de volumen, %
665	-36,7	160	+128,6	+25,7
850	-19,0	70	0,0	+30,3
680	-42,1	160	+220	+29,5
795	-32,3	70	+ 40	+31,1

-22- Pri

TABLA III

Operación nº	Composición	Condiciones de curado: Tiempo, minutos	Condiciones de curado: Temperatura, °C	Condiciones de post-curado: Tiempo, horas	Condiciones de post-curado: Temperatura, °C	Dureza	R.tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Compresión permanente
1	A	10	171	-	-	79	4999	200	23.117	68,9
2	A	10	171	2	200	82	6619	90	32.398	-
3	A	5	180	-	-	80	4895	180	26.794	63,7
4	A	4	184	-	-	82	4930	180	27.145	66,7
5	B	10	171	-	-	73	6067	230	20.315	60,9
6	B	10	171	2	200	81	5412	150	27.320	-
7	B	5	180	-	-	79	5516	210	22.416	63,0
8	B	4	184	-	-	79	5792	220	23.467	65,1
9	C	10	171	-	-	76	6136	240	20.315	33,1
10	C	10	171	2	200	79	5792	200	22.066	32,8
11	D	10	171	-	-	76	6205	210	18.914	28,8
12	D	10	171	2	200	79	5929	190	20.490	26,2
13	E	10	171	-	-	78	5792	170	24.693	23,7
14	E	10	171	2	200	79	5792	170	18.388	21,8
15	F	10	171	-	-	76	4964	170	19.789	22,7
16	F	10	171	2	200	78	5723	140	20.665	25,4
17	G	10	171	2	200	81	5378	130	39.053	36,1
18	H	10	171	-	-	79	5826	230	20.140	-
19	H	10	171	4	200	80	6033	120	22.766	-
20	I	10	171	-	-	79	5792	230	19.089	-
21	I	10	171	4	200	80	5792	70	20.665	-

TABLA III

Operación nº	Composición	Condiciones de curado: Tiempo, minutos	Condiciones de curado: Temperatura, °C	Condiciones de post-curado: Tiempo, horas	Condiciones de post-curado: Temperatura, °C	Dureza	R.
1	A	10	171	-	-	79	
2	A	10	171	2	200	82	
3	A	5	180	-	-	80	
4	A	4	184	-	-	82	
5	B	10	171	-	-	73	
6	B	10	171	2	200	81	
7	B	5	180	-	-	79	
8	B	4	184	-	-	79	
9	C	10	171	-	-	76	
10	C	10	171	2	200	79	
11	D	10	171	-	-	76	
12	D	10	171	2	200	79	
13	E	10	171	-	-	78	
14	E	10	171	2	200	79	
15	F	10	171	-	-	76	
16	F	10	171	2	200	78	
17	G	10	171	2	200	81	
18	H	10	171	-	-	79	
19	H	10	171	4	200	80	
20	I	10	171	-	-	79	
21	I	10	171	4	200	80	

-22- Bh

TABLA III

e curado	Condiciones de post-curado						
catura,	Tiempo, horas	Tempera-tura, °C	Dureza	R.tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Compresión permanente
L	-	-	79	4999	200	23.117	68,9
L	2	200	82	6619	90	32.398	-
)	-	-	80	4895	180	26.794	63,7
1	-	-	82	4930	180	27.145	66,7
L	-	-	73	6067	230	20.315	60,9
L	2	200	81	5412	150	27.320	-
)	-	-	79	5516	210	22.416	63,0
1	-	-	79	5792	220	23.467	65,1
L	-	-	76	6136	240	20.315	33,1
L	2	200	79	5792	200	22.066	32,8
L	-	-	76	6205	210	18.914	28,8
L	2	200	79	5929	190	20.490	26,2
L	-	-	78	5792	170	24.693	23,7
L	2	200	79	5792	170	18.388	21,8
L	-	-	76	4964	170	19.789	22,7
L	2	200	78	5723	140	20.665	25,4
-	2	200	81	5378	130	39.053	36,1
L	-	-	79	5826	230	20.140	-
L	4	200	80	6033	120	22.766	-
L	-	-	79	5792	230	19.089	-
L	4	200	80	5792	70	20.665	-

TABLA IV

Operación nº	Dureza	Variación de dureza	R. tracción, kPa	% de variación de la R. tracción	Alargamiento, %	% de variación del alargamiento
9	56	-20	3275	-46,6	230	-4,2
10	52	-27	3309	-42,9	230	+15,0
11	58	-18	4344	-30,0	220	-4,8
12	60	-19	4206	-29,1	200	+5,0
13	64	-14	4619	-20,3	190	+11,8
14	65	-14	4688	-19,1	190	+11,8
15	63	-13	4171	-16,0	180	+5,9
16	63	-15	4206	-26,5	150	+7,1

TABLA V

Operación nº	Composición	Dureza	R. tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Módulo kPa	Compresión permanente, %
1	A	82	5619	80	25.393	-	18,6
2	B	78	5378	120	21.716	5378	21,1
3	B	84	5998	90	23.817	-	19,0
4	C	82	5929	90	23.117	-	16,4
5	D	84	5929	80	24.343	-	17,4

TABLA VI

Operación nº	Composición	Condiciones de curado: Tiempo, minutos	Condiciones de curado: Temperatura, °C	Condiciones de post-curado: Tiempo, horas	Condiciones de post-curado: Temperatura, °C	Dureza	R. Tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Compresión permanente, %	Módulo, kPa
1	A	10	171	-	-	80	8156	150	17.513	29,8	6550
2	A	4	190	-	-	81	7929	170	21.015	24,4	6205
3	B	4	190	-	-	74	6378	130	22.942	21,6	-
4	B	4	190	2	200	75	7033	110	27.845	-	-
5	C	4	190	-	-	75	5998	210	23.467	15,8	-
6	C	4	190	2	200	77	6274	150	24.167	-	-

TABLA IV

Operación nº	Dureza	Variación de dureza	R. tracción, kPa	% de variación de la R. tracción
9	56	-20	3275	-46,6
10	52	-27	3309	-42,9
11	58	-18	4344	-30,0
12	60	-19	4206	-29,1
13	64	-14	4619	-20,3
14	65	-14	4688	-19,1
15	63	-13	4171	-16,0
16	63	-15	4206	-26,5

TABLA V

Operación nº	Composición	Dureza	R. tracción, kPa	Alargamiento, %	R. des to, N/
1	A	82	5619	80	1
2	B	78	5378	120	2
3	B	84	5998	90	2
4	C	82	5929	90	2
5	D	84	5929	80	2

TABLA VI

Operación nº	Composición	Condiciones de curado		Condiciones de post-curado		Dureza	R.Tracc kPa
		Tiempo, minutos	Temperatura, °C	Tiempo, horas	Temperatura, °C		
1	A	10	171	-	-	80	8156
2	A	4	190	-	-	81	7929
3	B	4	190	-	-	74	6378
4	B	4	190	2	200	75	7033
5	C	4	190	-	-	75	5998
6	C	4	190	2	200	77	6274

TABLA IV

de	R. tracción, kPa	% de variación de la R. tracción	Alargamiento, %	% de variación del alargamiento
	3275	-46,6	230	-4,2
	3309	-42,9	230	+15,0
	4344	-30,0	220	-4,8
	4206	-29,1	200	+5,0
	4619	-20,3	190	+11,8
	4688	-19,1	190	+11,8
	4171	-16,0	180	+5,9
	4206	-26,5	150	+7,1

TABLA V

R. tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Módulo kPa	Compresión permanente, %
5619	80	25.393	-	18,6
5378	120	21.716	5378	21,1
5998	90	23.817	-	19,0
5929	90	23.117	-	16,4
5929	80	24.343	-	17,4

TABLA VI

o u	Condiciones de post-curado Tiempo, horas	Temperatura, °C	Dureza	R.Tracción, kPa	Alargamiento, %	R. desgarramiento, N/m	Compresión permanente, %	Módulo, kPa
	-	-	80	8156	150	17.513	29,8	6550
	-	-	81	7929	170	21.015	24,4	6205
	-	-	74	6378	130	22.942	21,6	-
	2	200	75	7033	110	27.845	-	-
	-	-	75	5998	210	23.467	15,8	-
	2	200	77	6274	150	24.167	-	-

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES+

1.- Un método de preparación de una composición de caucho de silicona compuesta por:

(A) 100 partes en peso de una goma de polidiorganosiloxano que contiene como radicales orgánicos uno o más de los radicales metilo, fenilo, vinilo, etilo y 3,3,3-trifluorpropilo, con la condición de que por lo menos el 50% de los radicales orgánicos de la goma de poliorganosiloxano son metilo y no más del 2% son vinilo, estando bloqueada en los extremos la goma de polidiorganosiloxano con radicales hidroxilo o unidades triorganosiloxi, donde los radicales orgánicos son los que acabamos de definir;

(B) de 25 a 75 partes en peso de una carga de sílice reforzante;

(C) de 5 a 20 partes en peso de un compuesto de diorganosilicio hidroxilado, que contiene por termino medio alrededor de dos radicales hidroxilo por molécula y como mínimo 3 % en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio, calculado sobre el peso del compuesto de diorganosilicio hidroxilado y donde los radicales orgánicos son una combinación de radicales metilo, fenilo, y vinilo en una proporción de 10 a 50% de radicales fenilo, de 2 a 20% de radicales vinilo y el resto de radicales metilo;

(D) de 20 a 80 partes en peso de fibras de escoria de alto horno fibrizada, con una longitud media de 0,000 1 a 0,000 5 metros y un diámetro de 0,000001 a 0,00001 metros; opcionalmente,

(E) hasta 10 partes en peso de un compuesto de alcoxisilicio que contiene como mínimo 25 % en peso de radicales alcoxi unidos al silicio, estando constituídos estos radicales alcoxi por uno o más radicales metoxi, etoxi y propoxi y donde cualquier grupo orgánico monovalente restante unido a los átomos de silicio está unido a través de enlaces silicio-carbono y es uno o más de los radicales metilo, etilo y vinilo y

(F) opcionalmente, uno o varios de los ingredientes que se citan a continuación: un agente vulcanizante de la goma de polidiorganosiloxano, un peróxido orgánico específico del vinilo, óxido magnésico y carbonato o bicarbonato amónico, cuyo procedimiento comprende:

(a) curar el caucho de silicona mediante calentamiento de una combinación de los ingredientes (A) a (F) en las proporciones anteriormente indicadas, a una temperatura a 100 a 200 º C a presión reducida, durante 30minutos como mínimo, con la condición de que el óxido de magnesio puede ser agregado antes o después de la calefacción.

(b) opcionalmente, vulcanizar el caucho curado, procedente de la étapa anterior, después de haberlo dejado enfriar por debajo de 100º C.

2.- Un método según la reivindicación 1, donde la composición contiene de 2 a 10 partes en peso de componente (E) por 100 partes de componente (A).

3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la composición contiene un agente vulcanizante de la goma de polidiorganosiloxano.

4.- Un método según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 a 3, donde la composición contiene un peróxido orgánico específico del vinilo.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la composición contiene óxido magnésico.

6.- Un método según la reivindicación 5, donde el óxido magnésico se encuentra en forma finamente dividida, en una proporción de hasta 10 partes en peso por 100 partes en peso de la goma de polidiorganosiloxano(A).

7.- Un método según la reivindicación 1, donde se combina el componente E definido en la reivindicación 2 con los componentes A,B,C y D.

8.- Un método según la reivindicación 1, donde se caliente durante una hora como mínimo a una temperatura de 110 a 180 ºC.

9.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde se combinan con (A), (B),(C) y (D) de 0,01 a 1 partes en peso de carbonato amónico o de bicarbonato amónico por 100 partes en peso de la goma de polidiorganosiloxano (A).

10.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde se combina óxido magnésico con los componentes A,B,C,D y opcionalmente E.

11.- Un método según la reivindicación 10, donde el óxido magnésico está finamente dividido y se encuentra en una proporción de hasta 10 partes en peso por 100 partes en peso de la goma de polidiorganosiloxano (A).

12.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE CAU

CHO DE SILICONA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 abril 1.977

BERNARDO UNGRIA

p.p.