

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en el presente documento y en el tenido de la memoria descriptiva.

(19) ES	(21) NUMERO	(20) A1
	459.810	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	15-6-77	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
69329/76	15-6-76	JAPON
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G//C08K	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO DE SILICONA AUTO-EXTINGUIBLE.		
(71) SOLICITANTE (S)		
TORAY SILICONE COMPANY LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2-8 muronmachi nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo - JAPON.		
(72) INVENTOR (ES)		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 Esta invención se refiere a composiciones de elastóme-
ros de silicona con mejores características de autoextinción.

5 Aunque los elastómeros de silicona presentan varias
características excelentes, son inflamables. Por esta razón,
10 existe una demanda general de elastómeros de silicona con
excelentes características de autoextinción. Esta demanda se
ha vuelto más intensa recientemente debido a los progresos
realizados en las industrias de equipos eléctricos y elec-
trónicos, que son importantes consumidores de elastómeros de
silicona.

15 Ya se han propuesto diversos métodos para comunicar
propiedades autoextinguibles a los elastómeros de silicona.
En algunos métodos típicos, se agrega platino o compuestos
de platino al elastómero de silicona. Sin embargo, debido a
20 que la adición de platino o compuestos de platino solamente
no es suficiente para comunicar características de autoex-
tinción a los elastómeros de silicona, se ha intentado en
muchos estudios el uso de platino en combinación con otros
compuestos. Por ejemplo, se utilizan óxido de titanio u
25 otros óxidos metálicos, compuestos inorgánicos, negro de hu-
mo, compuestos azo, etc., con el platino o los compuestos de
platino. Aunque estas combinaciones ciertamente aumentan las
propiedades de autoextinción, este aumento no es suficiente
y, al mismo tiempo, con estas adiciones, disminuyen las ca-
30 racterísticas favorables de los elastómeros de silicona, ta-
les como resistencia al calor, propiedades físicas y propie-
dades eléctricas.

 Para resolver estos problemas, los inventores han des-
cubierto un tipo de composición de silicona que presenta me-
jores propiedades de autoextinción junto con excelentes pro-

1 propiedades de resistencia al calor, físicas y eléctricas.

5 Esta invención se refiere a composiciones autoextinguibles de elastómeros de silicona, constituidas por: (a) 100 partes en peso de un organopolisiloxano curable que contiene grupos orgánicos directamente enlazados a átomos de silicio, cuyos grupos orgánicos están seleccionados individualmente entre grupos metilo, fenilo o vinilo, de tal manera que por término medio haya de 1,98 a 2,02 de estos grupos orgánicos por átomo de silicio, los grupos vinilo están presentes en una proporción de 0 a 2 % y los grupos fenilo están presentes en una proporción de 0 a 10 %, calculadas sobre el número de grupos orgánicos en (a); (b) 10-100 partes en peso de sílice finamente dividida; (c) 10-100 partes por millón de platino, calculado sobre el peso de (a); (d) 0,05-2,0 partes en peso de negro de humo; (e) 1-20 partes en peso de dióxido de titanio vaporizado y (f) 0,05-1,0 partes en peso de un compuesto de triazol.

15 Los organopolisiloxanos utilizados como componente (a) de esta invención pueden ser homopolímeros, copolímeros o mezclas de estos dos, donde el grado de polimerización de las unidades repetidas tales como dimetilsiloxano, metilvinilsiloxano o metilfenilsiloxano es 200-5000 o preferiblemente 2000-4000. Estos organopolisiloxanos contienen de 1,98 a 2,02 grupos orgánicos por átomo de silicio y el número de grupos vinilo y de grupos fenilo en ellos representa el 0-2 % y el 0-10 %, respectivamente, del número total de grupos orgánicos. Los grupos terminales de este tipo de organopolisiloxano pueden ser grupos triorganosiloxi, grupos diorganomonohidroxisiloxi y grupos diorganomonoalcoxisiloxi. No existe ninguna restricción particular en este

20

25

30

1 aspecto. Son ejemplos específicos de estos grupos terminales
los siguientes: trimetilsiloxi, dimetilvinilsiloxi, metil-
vinilfenilsiloxi y dimetilhidroxisiloxi.

5 Son ejemplos de componente (b) las cargas de sílice
utilizadas en forma finamente dividida, como sílice vapori-
zada, sílice precipitada, finos de cuarzo y tierra de diato-
meas. Por "finamente dividida", se entiende para los fines
de esta invención un tamaño de partícula comprendido entre
10 0,001 y 50 micras. Son las cargas conocidas que habitualmen-
te se combinan con los elastómeros de silicona convenciona-
les. Son igualmente aceptables las cargas con superficies no
tratadas, cargas cuyas superficies han sido previamente tra-
tadas con organosilanos, organosiloxanos, organosilazanos
u otros compuestos de organosilicio o las cargas cuyas su-
15 perfcies se tratan con los compuestos de tratamiento an-
tes mencionados en el momento de mezclarlas.

20 La cantidad de carga de sílice que debe agregarse al
componente (a) debe ser de 10-100 partes en peso por cada
100 partes en peso de componente (a). Es especialmente con-
veniente utilizar un polvo cuyo diámetro medio de partícula
sea de 0,001-0,05 micras, en combinación con un polvo cuyo
diámetro medio de partícula sea de 0,5-50 micras. Cuando la
cantidad de este tipo de carga es inferior a los límites an-
teriormente dados, el elastómero de silicona, preparado por
25 adición de peróxidos orgánicos seguida de vulcanización tér-
mica o vulcanización por radiación, presenta propiedades me-
cánicas reducidas. Por otra parte, cuando se superan los ni-
veles antes descritos, la mezcla de los componentes es muy
difícil y las propiedades mecánicas de los elastómeros de
30 silicona obtenidos después de la vulcanización son peores.

1 El componente (c), platino en una proporción de 10-
100 ppm o, preferiblemente, 20-70 ppm con respecto al com-
ponente (a), así como los componentes (d), (e) y (f), son
5 indispensables para comunicar características de autoextin-
ción a los elastómeros de silicona. Como componente (c) pue-
de utilizarse platino finamente pulverizado, platino fina-
mente dividido sobre soportes como alúmina, gel de sílice
y asbesto, así como ácido cloroplatínico o complejos de áci-
do cloroplatínico con alcoholes, éteres, aldehidos o vinil-
10 siloxanos.

Para producir elastómeros de silicona con propiedades
de autoextinción, el platino o los compuestos de platino
antes descritos deben ser dispersados homogéneamente en las
composiciones de elastómeros de silicona antes de vulcani-
15 zar estas composiciones. Para conseguir una dispersión ho-
mogénea, pueden disolverse o dispersarse en disolventes or-
gánicos como alcohol isopropílico, etanol, benceno, tolueno,
xileno o en un aceite de organopolisiloxano.

Son ejemplos de negro de humo que pueden utilizarse
20 como componente (d) el negro de acetileno y el negro de
horno. También es conveniente que estos negros de humo no
contengan azufre. La cantidad agregada adecuada es de 0,05-
2,0 partes en peso por 100 partes en peso de componente (a).
25 Cuando la cantidad de aditivo es inferior a los límites an-
tes mencionados, no se consigue la mejora deseada del ca-
rácter autoextinguible de los elastómeros de silicona vulca-
nizados. Si la cantidad de aditivo es superior a los límites
citados, son desfavorablemente afectadas las propiedades
30 eléctricas del producto.

1 Como componente (e) puede utilizarse dióxido de tita-
nio vaporizado cuyo tamaño medio de partícula es inferior
a 0,1 micras. Se agrega en una proporción de 1-20 partes,
5 o preferiblemente 3-10 partes, en peso por cada 100 par-
tes en peso de componente (a).

 Los compuestos de triazol utilizados como componente
(f) constituyen un componente especialmente importante de
esta invención. Son ejemplos típicos de estos compuestos
10 los 1,2,3-triazoles, los 1,2,4-triazoles y los benzotriazo-
les.

 Son ejemplos específicos de 1,2,3-triazoles y sus de-
rivados los siguientes: 1-metil-1,2,3-triazol, 1-fenil-
1,2,3-triazol, 4-metil-2-fenil-1,2,3-triazol, 1-bencil-
1,2,3-triazol, 4-hidroxi-1,2,3-triazol, 1-amino-1,2,3-tria-
15 zol, 1-benzamido-4-metil-1,2,3-triazol, 1-amino-4,5-difenil-
1,2,3-triazol, 1,2,3-triazol-4-aldehído, ácido 2-metil-1,2,3-
triazol-4-carboxílico, 4-ciano-1,2,3-triazol y ácido 5-hi-
droxi-1,2,3-triazol-1-il-acético.

 Son ejemplos específicos de benzotriazoles y sus de-
20 rivados los siguientes: 1-metilbenzotriazol, 5,6-dimetil-
benzotriazol, 2-fenilbenzotriazol, 1-hidroxibenzotriazol y
benzotriazol-1-carboxilato de metilo.

 Son ejemplos específicos de 1,2,4-triazoles y sus de-
25 rivados los siguientes: 1-metil-1,2,4-triazol, 1,3-difenil-
1,2,4-triazol, 5-amino-3-metil-1,2,4-triazol, 3-mercapto-
1,2,4-triazol, ácido 1,2,4-triazol-3-carboxílico, 1-fenil-
1,2,4-triazol-5-ona y 1-fenilurazol.

 De todos los compuestos mencionados, los benzotriazo-
30 les son los más interesantes como componente (f). El com-
ponente (f), como el componente (c), debe ser homogéneamente

1 dispersado en los elastómeros de silicona para formar un pro-
ducto con propiedades de autoextinción. Para conseguir este
objetivo, el componente (f) puede ser utilizado como solu-
5 ción en un disolvente orgánico como alcohol isopropílico,
etanol, benceno, tolueno o xileno. Cuando el componente (f)
se encuentra presente con los componentes (c), (d) y (e) an-
tes mencionados durante la vulcanización de las composicio-
nes, los elastómeros de silicona curados presentan caracte-
rísticas de autoextinción sorprendentemente mejoradas, sin
10 deterioro de las buenas propiedades de resistencia al calor,
físicas y eléctricas de los elastómeros de silicona del tipo
termoendurecible convencional. El grado de adición del compo-
nente (f) no debe ser superior ni inferior a los límites
0,05-1,0 partes en peso por 100 partes en peso de componen-
15 te (a). Aunque este componente por sí mismo puede no mejo-
rar significativamente las propiedades de autoextinción de
los elastómeros de silicona, aumenta sinérgicamente el ca-
rácter autoextinguible del producto cuando se utiliza con los
componentes (c), (d) y (e) en las proporciones antes mencio-
20 nadas.

Las composiciones autoextinguibles de elastómeros de
silicona de esta invención pueden producirse mediante mezcla-
do homogéneo de los componentes antes descritos (a)-(f) con
mezcladores de dos cilindros, mezcladoras amasadoras o cual-
25 quier otro medio adecuado que forme una mezcla homogénea.
Para obtener el elastómero de silicona autoextinguible mejo-
rado sin sacrificio de las buenas propiedades de resisten-
cia al calor, físicas y eléctricas de los elastómeros de si-
licona termoendurecibles corrientes, las composiciones an-
30 tes descritas son curadas por exposición a una radiación

1 con un valor G de 2,5-3,0 o mezcladas con algunos peróxidos
orgánicos conocidos adecuados, seleccionados entre peróxido
de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-bis(t-
butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de dicumilo, peró-
5 xido de p-diclorobenzoilo, peróxido de di-t-butilo o perben-
zoato de t-butilo, de acuerdo con las aplicaciones de los
productos. Los peróxidos se combinan con la composición an-
terior en un mezclador de dos cilindros y la mezcla se cura
térmicamente a 100-450°C durante un periodo comprendido en-
10 tre unos 20 segundos y 1 hora. Si es necesario, puede rea-
lizarse un post-curado. El valor G es una medida de la efi-
ciencia de los radicales en un tratamiento con radiación. El
valor G es el número de enlaces transversales por cada 100
electrón-voltios de energía absorbida. Un valor típico para
15 un polímero de dimetilsiloxano con una viscosidad de 10.000
cs a 25°C es 1,47.

La composición autoextinguible de elastómero de sili-
cona de esta invención puede contener organopolisiloxanos
distintos de los definidos como componente (a) de esta in-
20 vención o puede contener organosilanos, si se desea, siem-
pre que el organopolisiloxano no contenga esencialmente hi-
drógeno unido a átomos de silicio. Cuando hay presentes
átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio en la compo-
sición, disminuye el carácter autoextinguible, las propie-
25 dades eléctricas y la manejabilidad de la mezcla son infe-
riores debido a la formación de espuma y también se produ-
cen otras reducciones de la calidad. La composición de este
invento puede contener las cargas no silíceas habituales,
agentes para comunicar resistencia al calor, pigmentos y
30 otros aditivos.

1 Los elastómeros autoextinguibles de silicona de esta
invencción son bastante útiles como materiales elastoméricos
autoextinguibles para las industrias eléctrica, electrónica
y maquinaria.

5 Esta invencción será descrita con mayor detalle median-
te los siguientes ejemplos experimentales. En los ejemplos,
las partes y porcentajes se dan en peso. Los ensayos de au-
toextinción se realizaron de acuerdo con el método de retra-
so de la combustión especificado en el ensayo 94 de los
10 Underwriters Laboratories (UL-94) (vertical). En este ensayo,
el elastómero de silicona obtenido por vulcanización de la
composición con radiación o calefacción y peróxido se cor-
ta a un tamaño de muestra de 12,7 x 1,27 x 0,2 cm para uti-
lizarlo como muestra de ensayo. Las muestras se cuelgan ver-
15 ticalmente en un lugar donde no haya corrientes de aire y
se exponen dos veces a una llama de un mechero de gas de
1000 BTU/pie³ (890 Kcal/m³), durante 10 segundos cada vez.
En todos los casos se mide el tiempo en segundos requerido
para que la llama sea autoextinguida. Se preparan 5 muestras
20 para cada ensayo y cada muestra se expone dos veces a la
llama. Se considera que el valor medio de las diez exposi-
ciones totales es la medida del carácter autoextinguible
(en segundos).

EJEMPLO 1

25 Se mezclan homogéneamente en un mezclador abierto
100 partes de caucho de organopolisiloxano sin vulcanizar
(grado de polimerización = 3000), constituido por 99,8 mo-
les % de unidades de dimetilsiloxano y 0,2 moles % de uni-
dades de metilvinilsiloxano, 5 partes de dimetilpolisilo-
30 xano (grado de polimerización = 10) con grupos hidroxilo en

1 ambos extremos, y 20 partes de sílice vaporizada con una su-
perficie específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta mezcla se trata des-
pués térmicamente a 150°C durante 2 horas y se utiliza co-
mo mezcla base. A esta mezcla base se añaden 50 partes de
5 cuarzo en polvo, 5 partes de dióxido de titanio vaporizado,
0,2 partes de una solución al 3 % de ácido cloroplatínico
en alcohol isopropílico y 0,1 partes de negro de humo. A es-
ta mezcla se agrega una solución al 30 % de benzotriazol en
alcohol isopropílico en varios volúmenes, de manera que la
10 cantidad de triazol añadido pueda ser modificada. A continua-
ción cada mezcla se combina homogéneamente en un mezclador
de dos cilindros. Después de añadir 0,5 partes de pasta de
2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (pureza = 50 %),
la composición se mezcla de nuevo en un mezclador de dos ci-
15 lindros para preparar una composición para vulcanizar.

Esta composición se comprime en láminas a 160°C bajo
una presión de 15 kg/cm^2 durante 10 minutos. Después la lá-
mina se vulcaniza térmicamente en una estufa con circula-
ción de aire caliente a 200°C durante 4 horas para producir
20 un elastómero de silicona. Los resultados de la medida del
carácter autoextinguible del producto elastomérico se en-
cuentran en la Tabla I.

EJEMPLO 2

25 A 100 partes de la mezcla base utilizada en el Ejem-
plo 1, se añaden en diversas proporciones, mostradas en la
Tabla II, cuarzo en polvo, dióxido de titanio vaporizado,
una solución al 3 % de ácido cloroplatínico en alcohol iso-
propílico, negro de humo, una solución al 30% de benzotria-
zol en alcohol isopropílico y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-
30 dimetilhexano y se mezcla con un mezclador de dos cilindros.

1 El carácter autoextinguible de los productos se determina en la forma descrita en el Ejemplo 1.

5 Además se prepararon elastómeros de silicona como controles, utilizando ácido cloroplatínico como componente indispensable y, además, dióxido de titanio vaporizado, negro de humo y benzotriazol. Los productos de control así preparados también se sometieron al ensayo de autoextinción.

Los resultados para las muestras experimentales y comparativas se encuentran en la Tabla II.

10 La muestra del experimento nº 3 resultó sorprendentemente eficiente.

TABLA I

<u>Experimento Nº</u>	<u>Control</u>	<u>Esta invención</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Solución al 30 % de benzotriazol en alcohol isopropílico (partes)	0	0,1	1,0	3,0
Carácter autoextinguible (segundos)	14,7	4,1	3,5	4,5

15

20

25

30

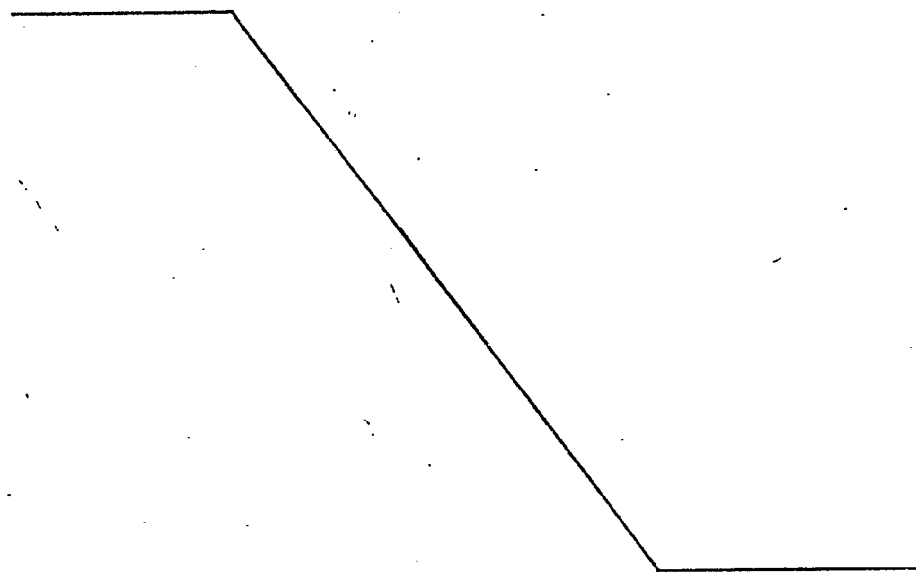


TABLA II

Experimento nº	Esta inversión	Controles									
		3	5	6	7	8	9	10	11	12	
Mezcla base (partes)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cuarzo en polvo (partes)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
2,5-bis(t-butilperoxi)- 2,5-dimetilhexano, pasta al 50 % (partes)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Solución al 3 % de ácido cloroplátnico en alcohol isopropílico (partes)	0,2	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Negro de humo (partes)	0,1	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0	0,1	0,1	0
Dióxido de titanio vapo- rizado (partes)	5	0	0	0	5	5	5	5	0	0	5
Solución al 30 % de ben- zotriazol en alcohol iso- propílico (partes)	1,0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	1,0	1,0
Carácter autoextinguible (segundos)	3,5	completa- mente que mado	40,5	35,0	15,3	12,5	27,0	25,8	7,0		

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II

1	Experimento n°	Esta inven				
		3	5	6	7	8
5	Mezcla base (partes)	100	100	100	100	100
	Cuarzo en polvo (partes)	50	50	50	50	50
	2,5-bis(t-butilperoxi)- 2,5-dimetilhexano, pasta al 50 % (partes)	0,5	0,5	0,5	0,5	0
10	Solución al 3 % de ácido cloroplatínico en alcohol isopropílico (partes)	0,2	0	0,2	0,2	0
	Negro de humo (partes)	0,1	0	0	0,1	0
	Dióxido de titanio vapo- rizado (partes)	5	0	0	0	5
	Solución al 30 % de ben- zotriazol en alcohol iso- propílico (partes)	1,0	0	0	0	0
15	Carácter autoextinguible (segundos)	3,5	completa- mente que mado	40,5	35,0	15
20						
25						
30						

TABLA II

		Controles						
		6	7	8	9	10	11	12
		100	100	100	100	100	100	100
		50	50	50	50	50	50	50
5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
		0	0,1	0,1	0	0	0,1	0
		0	0	5	5	0	0	5
		0	0	0	0	1,0	1,0	1,0
eta- que		40,5	35,0	15,3	12,5	27,0	25,8	7,0

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un elasto-
tómoro de silicona autoextinguible que comprende:

a) Combinar, a 150°C y durante 2 horas, 100 partes de
caucho de organopolisiloxano sin vulcanizar, constituido por
99,8 moles % de unidades de disuetsililoxano y 0,2 moles %
de unidades de metilvinilsiloxano con cinco partes de dime-
10 tilpolisiloxano con grupos hidroxilo en ambos extremos y con
20 partes de sílice vaporizada con un área de superficie es-
pecífica de 200 m²/g, para producir un organopolisiloxano cu-
rable, parcialmente condensado, 100 partes en peso de un or-
ganopolisiloxano curable que contiene grupos orgánicos direc-
15 tamente enlazados a átomos de silicio, cuyos grupos orgánicos
están seleccionados individualmente entre grupos metilo, fe-
nilo o vinilo, de tal manera que hay un promedio de 1,98 a
2,02 de estos grupos orgánicos por átomo de silicio, los gru-
pos vinilo están presentes en una proporción de 0 a 2 % y
20 los grupos fenilo en una proporción de 0 a 10 % sobre el nú-
mero de grupos orgánicos en a);

b) Combinar 100 partes en peso del producto obtenido
en la etapa anterior con

(A) 10-100 partes en peso de sílice finamente dividi-
25 da;

(B) 10-100 partes por millón de platino, calculado so-
bre el peso de a);

(C) 0,05-2,0 partes en peso de negro de humo;

(D) 1-20 partes en peso de dióxido de titanio vapori-
30 zado;

1 (E) 0,05-1,0 partes en peso de un compuesto de triazol, y

c) opcionalmente, curar o vulcanizar el elastómero de silicona obtenido.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el organopolisiloxano curable obtenido en la etapa a) se encuentra en una proporción de 100 partes en peso y contiene de 200 a 5000 unidades repetidas de siloxano, (A) está presente en una proporción de 10-100 partes en peso y está constituido por sílice cuyo tamaño medio de partícula se consigue mezclando dos sílices cuyo diámetro medio de partícula es de 1-50 milimicras y 0,5-50 micras, respectivamente; (B) está presente en una proporción de 20-70 partes por millón, calculada sobre el componente obtenido en la etapa a); (C) 10 está presente en una proporción de 0,05-2,0 partes en peso; (D) está presente en una proporción de 3-10 partes en peso y (E) es un benzotriazol y está presente en una proporción de 0,05-1,0 partes en peso.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente (A), la sílice, es sílice vaporizada.

20 4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente (B), el platino, se encuentra en forma de ácido cloroplatínico.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el componente (E), el benzotriazol, es 1-metilbenzotriazol.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se ha curado o vulcanizado el elastómero.

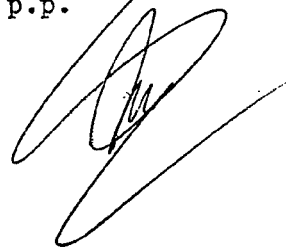
30 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO DE SILICO

1 NA AUTO-EXTINGUIBLE.

Madrid, 15 de Junio de 1977

BERNARDO HUNGRIA
P.P.

5



10

15

20

25

30

