

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 683**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/56** (2006.01)

**C07F 15/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06725978 .8**

96 Fecha de presentación: **22.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1866364**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Uso de un compuesto particular de platino para mejorar la resistencia de los elastómeros de siliconas frente a la degradación bajo el efecto de temperaturas muy altas**

30 Prioridad:  
**04.03.2005 FR 0502180**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.09.2012**

73 Titular/es:  
**BLUESTAR SILICONES FRANCE  
21 AVENUE GEORGES POMPIDOU BATIMENT B  
- DANICA  
69486 LYON CEDEX 03, FR**

72 Inventor/es:  
**BLANC-MAGNARD, Delphine;  
POUCHELON, Alain;  
STERIN, Sébastien y  
THIRIA, Rémi**

74 Agente/Representante:  
**de Justo Bailey, Mario**

**ES 2 387 683 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

5            Uso de un compuesto particular de platino para mejorar la resistencia de los elastómeros de siliconas frente a la degradación bajo el efecto de temperaturas muy altas.

5            **Contexto técnico de la invención**

10           La presente invención tiene por objeto el uso según la reivindicación 1, como aditivos estabilizantes que permiten mejorar la resistencia frente a la degradación de los elastómeros de siliconas bajo el efecto de temperaturas muy altas:

- de al menos un compuesto particular de platino,

15           - en una composición de poliorganosiloxano destinada a la obtención de un elastómero de silicona, o bien que reticula a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos (composición denominada HCR o EVC) o bien que reticula a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición en presencia de un catalizador metálico (composición denominada RTV, LSR o EVC de poliadición).

20           El experto en la técnica conoce bien las expresiones RTV, LSR, EVC: RTV es la abreviatura de "Room Temperature Vulcanizing" ("vulcanización a temperatura ambiente"); LSR es la abreviatura de "Liquid Silicone Rubber" ("caucho de silicona líquido"); HCR es la abreviatura de "Heat Cured Rubber" ("caucho curado por calor") y EVC es la abreviatura de "Elastomère Vulcanisable à Chaud" ("elastómero vulcanizable en caliente").

25           En el campo de la electrotécnica, las composiciones de poliorganosiloxanos anteriormente mencionadas pueden servir por ejemplo para la realización de las envueltas o aislantes primarios que participan en la constitución de hilos o cables eléctricos protegidos contra incendio.

30           Por la expresión "hilos o cables eléctricos protegidos contra incendio" se entiende que se definen hilos o cables eléctricos que deben garantizar un comportamiento frente al fuego de alta calidad, al menos, en cuanto a cohesión de las cenizas y opacidad de los humos. Las características que deben presentar los hilos o cables eléctricos protegidos contra incendio son objeto de reglamentaciones legales en numerosos países y se han establecido rigurosas normas.

35           En Francia, por ejemplo, una norma importante relativa a los ensayos de comportamiento frente al fuego de los cables eléctricos que deben satisfacer es la norma NF C 32-070 CR1 que se refiere a la duración de funcionamiento de los cables que se quemán en condiciones definidas. La resistencia al fuego se determina al menos parcialmente teniendo en cuenta la producción de cenizas que deben presentar una determinada cohesión que permite conservar un aislamiento suficiente para el funcionamiento de los cables. En este ensayo, cada muestra de cable se coloca en un tubo metálico que a su vez se coloca después en un horno cuya temperatura alcanza 920 °C en 50 minutos y esta temperatura se mantiene a continuación durante 15 minutos; durante este ensayo, la muestra de cable se somete a impactos regulares (por medio de una barra de impactos que golpea sobre el tubo metálico a razón de dos golpes por minuto); el ensayo es satisfactorio si lámparas control, conectadas al cable alimentado con una tensión nominal, no se apagan al final de la duración del ensayo (es decir al cabo de 65 minutos); la norma se cumple si al menos el 80 % en número de los ensayos realizados son satisfactorios.

45           Un cable eléctrico está constituido, según la técnica anterior conocida, por uno o varios monoconductores (en general a base de Cu o de Al); cada uno de esos monoconductores está protegido por una envuelta o aislante primario fabricado de una o varias capas concéntricas a base de elastómero de silicona. Alrededor de esta envuelta o de estas envueltas (en el caso de un cable con varios monoconductores) están previstos uno o varios elementos de relleno y/o uno o varios elementos de refuerzo a base concretamente de fibras de vidrio y/o de fibras minerales. Después se procede a continuación al enfundado exterior que puede comprender una o varias fundas.

50           En el caso de un cable eléctrico de varios monoconductores, el (o los) elementos de relleno y/o el (o los) elementos de refuerzo, que están dispuestos alrededor de los monoconductores (equipados cada uno con su aislante primario), constituyen una envuelta común al conjunto de los monoconductores. Aunque el elastómero de silicona que participa en la constitución de los cables es esencialmente el material constituyente del (o de los) aislantes primarios, también puede estar presente, en proporciones variables: en el (o los) elementos de relleno y/o en el (o los) elementos de refuerzo (constituyendo la envuelta común en el caso de un cable de varios monoconductores); y/o en la (o las) fundas exteriores.

60           En el campo de la electrotécnica, las composiciones de poliorganosiloxanos anteriormente mencionadas también pueden servir, por ejemplo, en todas las aplicaciones en las que pueden ponerse en práctica elastómeros de poliorganosiloxanos que no sólo son difícilmente combustibles, sino que también resisten a las corrientes de fuga y al arco eléctrico; pueden usarse concretamente para realizar materiales de aislamiento eléctrico, aislantes de media tensión y de alta tensión, accesorios de extremo de cable, uniones de cable, tapas de ánodo para tubos de televisión y objetos moldeados o artículos extruidos para la industria aeronáutica.

En este contexto, otra norma importante relativa a los ensayos de comportamiento al fuego que también conviene satisfacer es la norma internacional CEI 60587 (CEI es la abreviatura de la expresión: "Commission Electrotechnique Internationale", "comisión electrotécnica internacional") que se refiere a determinación de los índices de resistencia y de comportamiento frente a la descarga superficial de los materiales aislantes sólidos sometidos a condiciones de temperaturas intensas; el índice de comportamiento frente a la descarga superficial, asociado con la determinación del valor de la erosión cuando se solicita, se usa como criterio de aceptación así como criterio de control de la calidad de los materiales fabricados.

El platino es un aditivo estabilizante conocido por su efecto positivo con respecto a la degradación de los elastómeros de siliconas.

A partir del documento JP-A-76/035501, se conoce usar una mezcla de platino y de un óxido mixto de hierro de fórmula  $(\text{FeO})_x, (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$  en la que la razón  $x / y$  está comprendida entre  $0,05 / 1$  y  $1 / 1$ , para mejorar las propiedades de resistencia a la llama de los elastómeros de siliconas obtenidos a partir de composiciones EVC.

A partir de los documentos FR-A-2166313 y EP-A-0347349, se conoce usar una mezcla de platino con al menos un óxido de metal raro, en particular una mezcla de platino con óxido de cerio-IV  $\text{CeO}_2$ , para mejorar las propiedades de resistencia a la llama de los elastómeros de siliconas obtenidos a partir de composiciones EVC (FR-A-2166313) o de composiciones RTV (EP-A-0347349).

A partir del documento EP-A-0951503 también se conoce que el uso de mezclas a base de platino y de compuestos de metales de transición distintos del platino también permite mejorar las propiedades de resistencia a la descarga superficial y al arco de los elastómeros de siliconas.

El platino que se trata en esta técnica anterior puede estar concretamente:

- en forma de platino metálico (elemental), o

- en las siguientes formas:

• de ácido cloroplatínico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  (tal como se describe en la patente US-A-2823218),

• de ácido cloroplatínico anhidro,

• de  $\text{PtCl}_2 [\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_3]_2$ ,

• de complejos tales como los de fórmula  $(\text{PtCl}_2, \text{olefina})_2$  descritos en la patente US-A-3159601, representando la olefina del complejo concretamente etileno, propileno, butileno, ciclohexeno, estireno,

• de  $(\text{PtCl}_2, \text{C}_3\text{H}_6)_2$ , complejo de cloruro de platino y de ciclopropano, descrito en la patente americana US-A-3159662,

• de complejos de platino y de organopolisiloxanos vinilados tales como por ejemplo el catalizador de Karstedt (véase el documento US-A-3775452).

El ácido cloroplatínico anhidro y el catalizador de Karstedt son ejemplos de estabilizantes platínicos particularmente apropiados.

### Objeto de la invención

El solicitante ha encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, que la degradación de los elastómeros de siliconas procedentes de composiciones de poliorganosiloxanos de tipo RTV, LSR, EVC de poliadición o EVC es mucho menor si se usa como aditivo estabilizante al menos un compuesto particular de platino que responde a la definición que se facilitará a continuación en la presente memoria.

Más precisamente, la presente invención se refiere por tanto al uso según la reivindicación 1, como aditivos estabilizantes que permiten mejorar la resistencia frente a la degradación de los elastómeros de siliconas bajo el efecto de temperaturas muy altas:

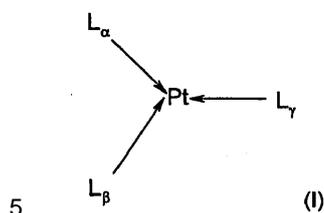
- de platino,

- en una composición de poliorganosiloxano C destinada a la obtención de un elastómero de silicona, o bien que reticula a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos, o bien que reticula a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición en presencia de un catalizador metálico,

- estando dicho uso caracterizado porque el platino está en forma de al menos un compuesto elegido del grupo que

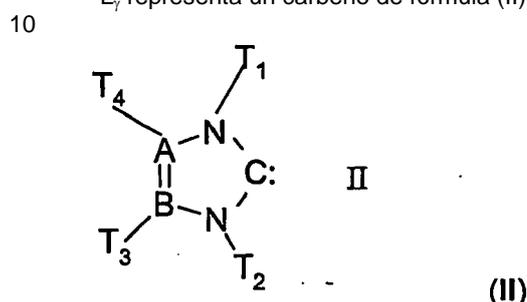
consiste en:

a) al menos un complejo de platino seleccionado de los productos de fórmula (I):



en la que:

\*  $L_\gamma$  representa un carbeno de fórmula (II):



en la que:

15 ■ A y B representan independientemente C o N, entendiéndose que cuando A representa N, entonces  $T_4$  no representa nada y cuando B representa N, entonces  $T_3$  no representa nada;

20 ■  $T_3$  y  $T_4$  representan independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; alqueno; alquino; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo; o bien

■  $T_3$  y  $T_4$  pueden formar juntos y con A y B cuando éstos representan cada uno un átomo de carbono, un arilo;

25 ■  $T_1$  y  $T_2$  representan independientemente un grupo alquilo; un grupo alquilo eventualmente sustituido con un grupo perfluoroalquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; alqueno; alquino; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo; o bien

30 ■  $T_1$  y  $T_2$  representan independientemente un radical monovalente de la siguiente fórmula (V):



en la que:

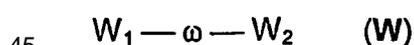
35 ▲  $V_1$  es un radical divalente hidrocarbonado, preferiblemente un alqueno,

▲  $V_2$  es un radical monovalente elegido del grupo de los siguientes sustituyentes:

40 ♦ alcoxilo,  $-OR^o$  correspondiendo  $R^o$  a alquilo, arilo,

♦ amina, preferiblemente  $N(R^o)_2$  correspondiendo  $R^o$  a hidrógeno, alquilo, arilo,

■  $T_1$  y  $T_2$  representan independientemente un radical monovalente de la siguiente fórmula (W):



en la que:

▲  $W_1$  es un radical divalente hidrocarbonado, preferiblemente un alqueno lineal o ramificado  $C_1-C_{10}$ , eventualmente

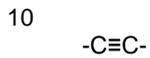
sustituido,

▲ ω representa:



correspondiendo R<sup>1</sup> a H o alquilo

o

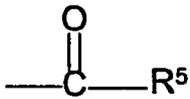


▲ W<sub>2</sub> es un radical monovalente elegido del grupo de los siguientes sustituyentes:

15 ♦ R<sub>2</sub> = alquilo, H;

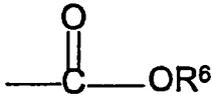
♦ Si-alquilo o Si-alcoxilo, preferiblemente -Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> con R<sup>3</sup> = alquilo;

20 ♦ cetona, preferiblemente:



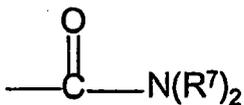
con R<sup>5</sup> = alquilo;

25 ♦ carboxilo, preferiblemente



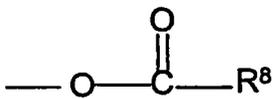
con R<sup>6</sup> = alquilo;

30 ♦ amida, preferiblemente



35 con R<sup>7</sup> = H, alquilo;

♦ acilo, preferiblemente

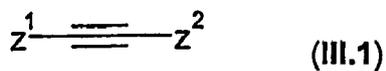


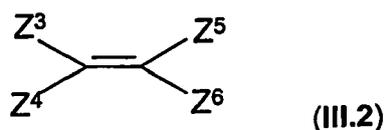
40 con R<sup>8</sup> = alquilo;

■ o bien incluso los sustituyentes T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> pueden formar dos a dos, cuando están situados en dos vértices adyacentes en la fórmula (II), una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada;

45 \* L<sub>α</sub> y L<sub>β</sub> son ligandos idénticos o diferentes entre sí y

■ representan cada uno:





en estas fórmulas (III.1) y (III.2):

5  $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6$

▲ representan independientemente cada uno:

10 a. hidrógeno,

b. un halógeno,

c. un ciano,

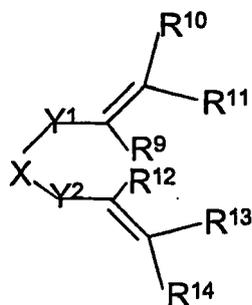
15 d. un grupo hidrocarbonado electroattractor saturado o no saturado, preferiblemente adyacente al doble o triple enlace,

e. pudiendo dos  $Z^{1a6}$  vecinales formar juntos un ciclo electroattractor ventajosamente diferente del carbeno  $L_7$  de fórmula (II) y que comprende eventualmente heteroátomos (preferiblemente O, N, S);

20 ▲ o los sustituyentes  $Z^1$  y  $Z^2$  forman juntos, en (III.1), un radical monovalente alqueno que comprende al menos un resto electroattractor preferiblemente adyacente al triple enlace;

25 ▲ o bien incluso de  $Z^3$  a  $Z^6$  forman dos a dos, en (III.2), un radical monovalente alqueno que comprende al menos un resto electroattractor preferiblemente adyacente al doble enlace;

■ o forman juntos el ligando  $L_5$  de fórmula (IV):



(IV)

30 en la que:

▲  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente uno del otro  $CR_aR_b$  o  $SiR_cR_d$ ;

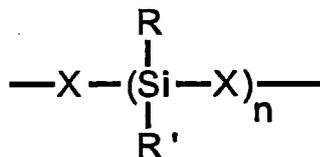
35 ▲ X representa O,  $NR_e$  o  $CR_fR_g$ ;

▲  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , idénticos o diferentes, se eligen de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo eventualmente sustituido con alquilo;

40 ▲  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_e$  se eligen independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; acilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; y arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo;

45 ▲  $R_c$  y  $R_d$  se eligen independientemente de alquilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; y arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo; o bien

▲ cuando  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente  $SiR_cR_d$ , dos grupos  $R_c$  unidos a dos átomos de silicio distintos forman juntos una cadena de fórmula:



5 en la que n es un entero de 1 a 5; X es tal como se definió anteriormente; R y R', idénticos o diferentes, adoptan uno cualquiera de los significados facilitados anteriormente para R<sub>c</sub> o R<sub>d</sub>; o bien

10 ▲ cuando Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, dos grupos R<sub>c</sub> unidos a átomos de silicio distintos forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada, formando los dos grupos R<sub>c</sub> junto con dichos átomos de silicio y X un ciclo de 6 a 10 miembros; o bien

15 ▲ cuando Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, dos grupos R<sub>a</sub> unidos a átomos de carbono distintos forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada, los dos grupos R<sub>a</sub> junto con los átomos de carbono que los portan y X forman un ciclo de 6 a 10 miembros; y

20 ▲ R<sub>f</sub> y R<sub>g</sub> representan independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; acilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo; un átomo de halógeno; un grupo alqueno; un grupo alquino; o un grupo SiG<sub>1</sub>G<sub>2</sub>G<sub>3</sub> en el que G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> y G<sub>3</sub> son independientemente uno del otro alquilo; alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo;

b) una asociación de (a) con al menos otro complejo de platino seleccionado de los complejos: de platino con grado de oxidación cero, de platino con grado de oxidación +2 o de platino con grado de oxidación +4.

25 Las composiciones C que contienen además el aditivo estabilizante según la presente invención se endurecen para conducir a elastómeros cuya degradación bajo el efecto de temperaturas muy altas es mucho menor con respecto a lo que sucede con los estabilizantes a base de platino de la técnica anterior y en particular con los más eficaces de ellos que consisten en el platino de Karstedt y el ácido cloroplatinico anhidro.

30 Por "temperaturas muy altas" se entiende concretamente temperaturas superiores a 500 °C, preferiblemente superiores a 800 °C. Pueden considerarse concretamente como temperaturas muy altas, temperaturas por ejemplo superiores a 200 °C, incluso 250 °C, cuando el tiempo de permanencia a estas temperaturas es prolongado, por ejemplo superior a 200 horas, preferiblemente superior a 240 horas.

### 35 Compuestos particulares de platino

A continuación se completa la definición de los complejos a) de platino de fórmula (I).

40 Por alquilo se designa una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, eventualmente sustituida (por ejemplo con uno o varios alquilos), preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 8 átomos de carbono, incluso mejor de 1 a 7 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos alquilo son concretamente metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo, isobutilo, n-butilo, n-pentilo, isoamilo y 1,1-dimetilpropilo.

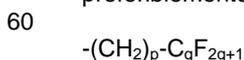
45 La parte alquilo del radical alcoxilo es tal como se definió anteriormente.

50 Por cicloalquilo se entiende un radical hidrocarbonado saturado mono o policíclico, preferiblemente mono o bicíclico, que presenta preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, incluso mejor de 3 a 8. Por radical hidrocarbonado saturado policíclico se entiende un radical que presenta dos o varios núcleos cíclicos unidos entre sí mediante enlaces □ y/o condensados dos a dos.

Ejemplos de grupos cicloalquilo policíclicos son adamantano y norbornano.

55 Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Por alquilo perfluorado se designa un alquilo que comprende al menos un grupo perfluoroalquilo, que tiene preferiblemente como fórmula:



en la que p representa 0, 1, 2, 3 ó 4; q es un entero de 1 a 10; y  $C_qF_{2q+1}$  es lineal o ramificado. Ejemplos preferidos de este radical son:  $-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$  y  $-(CF_2)_7-CF_3$ .

5 El término arilo designa un grupo hidrocarbonado aromático, que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, monocíclico o policíclico y preferiblemente monocíclico o bicíclico. Debe entenderse que, en el ámbito de la invención, por radical aromático policíclico se entiende un radical que presenta dos o varios núcleos aromáticos, condensados (ortocondensados u orto y pericondensados) entre sí, es decir que presentan, dos a dos, al menos dos carbonos en común.

10 Dicho grupo hidrocarbonado aromático ("arilo") está eventualmente sustituido, por ejemplo, con uno o varios alquilos  $C_1-C_3$ , uno o varios radicales hidrocarbonados halogenados (por ejemplo,  $CF_3$ ), uno o varios alcoilos (por ejemplo,  $CH_3O$ ) o uno o varios radicales hidrocarbonados que comprenden uno o varios motivos cetona (por ejemplo,  $CH_3CO-$ ).

15 A modo de ejemplo de arilo, pueden mencionarse los radicales fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo.

El término arilalquilo designa un grupo alquilo tal como se definió anteriormente, sustituido con uno o varios grupos arilo en su cadena hidrocarbonada, siendo el grupo arilo tal como se definió anteriormente. Ejemplos del mismo son bencilo y trifenilmetilo.

20 Por acilo se entiende un grupo  $R^o-CO-$  en el que  $R^o$  representa un alquilo tal como se definió anteriormente; o bien un grupo  $Ar-CO-$  en el que Ar representa un grupo arilo tal como se definió anteriormente, o bien un arilalquilo en el que "arilo" y "alquilo" son tal como se definieron anteriormente y en el que la parte arilo está eventualmente sustituida, por ejemplo, un alquilo.

25 Por alqueno se entiende una cadena hidrocarbonada insaturada, lineal o ramificada, sustituida o no, que presenta al menos un doble enlace olefínico, y más preferiblemente un único doble enlace. Preferiblemente, el grupo alqueno presenta de 2 a 8 átomos de carbono, incluso mejor de 2 a 6. Esta cadena hidrocarbonada comprende eventualmente al menos un heteroátomo tal como O, N, S.

30 Ejemplos preferidos de grupos alqueno son los grupos alilo y homoalilo.

35 Por alquino se entiende según la invención, una cadena hidrocarbonada insaturada, lineal o ramificada, sustituida o no, que presenta al menos un triple enlace acetilénico, y más preferiblemente un único triple enlace. Preferiblemente, el grupo alquino presenta de 2 a 8 átomos de carbono, incluso mejor de 2 a 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo, puede mencionarse el grupo acetilenilo, así como el grupo propargilo. Esta cadena hidrocarbonada comprende eventualmente al menos un heteroátomo tal como O, N, S.

40 La expresión "no representa nada" significa que los sustituyentes  $-T_3$ , respectivamente  $-T_4$ , no existen. En efecto, en la fórmula (II), el átomo de nitrógeno es trivalente, de tal manera que cuando A o B representan N, el átomo de nitrógeno no puede presentar un sustituyente complementario.

Preferiblemente, en los ligandos de carbeno de fórmula (II):

45 ►  $T_3$  y  $T_4$  representan un átomo de hidrógeno o forman juntos un fenilo,

► y/o  $T_1$  y  $T_2$ , idénticos o diferentes, representan alquilo ( $C_1-C_8$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_8$ ), preferiblemente del grupo de radicales que comprende: metilo, n-propilo, n-pentilo, neo-pentilo ( $-CH_2-C(CH_3)_3$ ), ciclopentilo, ciclohexilo, adamantilo, alilo ( $-CH_2-CH=CH_2$ ), metalilo ( $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ ), propargilo, homopropargilo ( $-(CH_2)_2-C\equiv CH$ ), o

50  $-(CH_2)_{7=1 \text{ a } 3}-C\equiv C-C(CH_3)_3$

o

55  $-(CH_2)_{7=1 \text{ a } 3}-C\equiv C-Si(CH_3)_3$

o bien incluso:  $-(CH_2)_{7=1 \text{ a } 4}$ -amina (por ejemplo  $N(CH_3)_2$ )

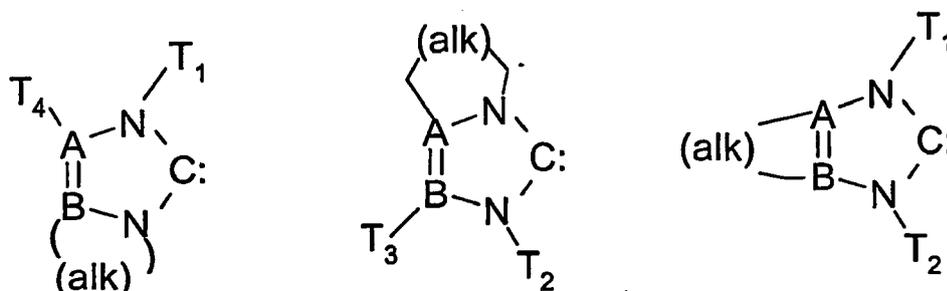
o  $-(CH_2)_{7=1 \text{ a } 4}$ -alcoilo (por ejemplo  $O(CH_3)_2$ );

60 ► y/o A y B representan los dos un átomo de carbono.

Según una variante, los carbenos de fórmula (II) correspondientes al ligando  $L_y$  pueden presentar al menos dos núcleos condensados, es decir que al menos dos sustituyentes de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  y  $T_4$ , situados en dos vértices adyacentes, forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, que presenta preferiblemente de 3 a 6

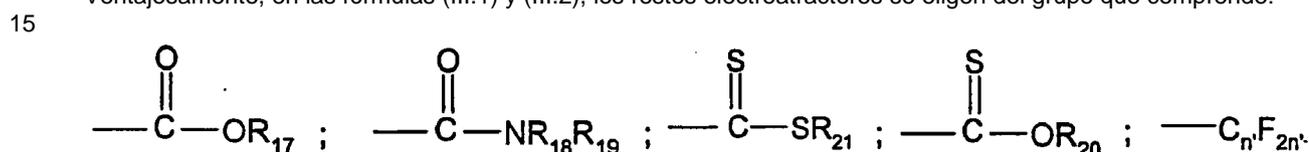
átomos de carbono. Por cadena hidrocarbonada saturada o insaturada se entiende una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que puede presentar o no una o varias insaturaciones de tipo doble enlace olefínico o triple enlace acetilénico.

- 5 Cuando los carbenos (II) presentan dos núcleos condensados, responden por tanto a una de las siguientes fórmulas, en las que (alk) representa una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada:



- 10 Los ligandos  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  productos de fórmula (I), pueden representar independientemente un alquínilo de fórmula (III. 1) o un alquénilo de fórmula (III.2) sustituido con radicales  $Z^1$  a  $Z^6$  portadores de al menos un motivo electroattractor, activo con respecto a la insaturación  $\pi$  de  $L_\alpha$  y  $L_\beta$ , para promover la unión como ligando con el platino del complejo.

Ventajosamente, en las fórmulas (III.1) y (III.2), los restos electroattractores se eligen del grupo que comprende:

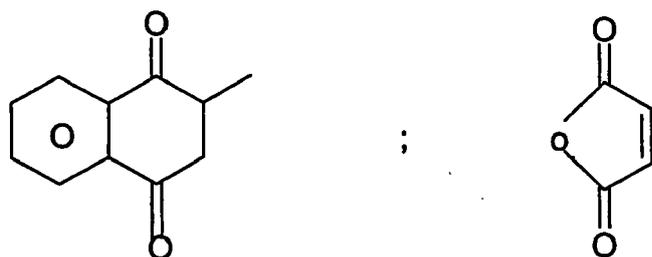


en los que:  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  es un alquilo, un alquénilo, un alquínilo o un trialquilsililo sustituido o no, y  $n'$  está comprendido entre 1 y 50.

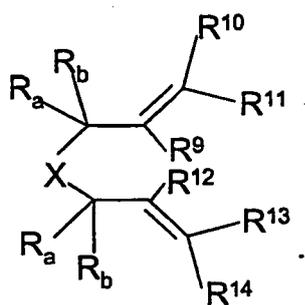
- 20 A modo de ejemplos de radicales  $Z^1$  a  $Z^6$ , pueden citarse:

❖ los seleccionados del grupo que comprende:  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CONC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $-\text{COO-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ,

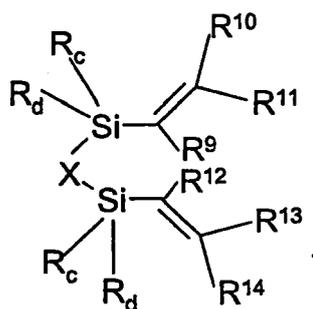
- 25 ❖ y en los casos en los que los sustituyentes  $Z^1$  y  $Z^2$  forman dos a dos y con el triple enlace, en (III.1), un ciclo Cy1 y en los que  $Z^3$  a  $Z^6$  forman dos a dos, con o sin el doble enlace, en (III.2), un ciclo Cy2, estos ciclos Cy1 y Cy2 se eligen independiente y preferiblemente del grupo que comprende los siguientes ciclos:



- 30 Cuando  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  forman juntos un ligando  $L_\delta$  de fórmula (IV), este último es preferiblemente del tipo de aquellos en los que  $Y_1$  e  $Y_2$  representan, o bien los dos  $\text{CR}_a\text{R}_b$ , o bien los dos  $\text{SiR}_c\text{R}_d$ , de tal manera que dichos complejos tienen, o bien como fórmula (IV.1), o bien como fórmula (IV.2):



(IV.1)



(IV.2)

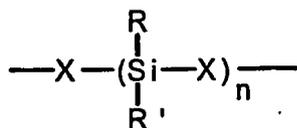
en las que:

- 5 los dos  $R_a$ , los dos  $R_b$ , los dos  $R_c$  y los dos  $R_d$  son idénticos entre sí, y  $R^9 = R^{12}$ ;  $R^{10} = R^{14}$ ; y  $R^{11} = R^{13}$ .

Según una variante, los dos  $R_c$  en (IV.2) forman juntos:

(a) o bien una cadena

10



en la que n es un entero de 1 a 5; X es tal como se definió anteriormente; y R y R', idénticos o diferentes, adoptan uno cualquiera de los significados facilitados anteriormente para  $R_c$  o  $R_d$ ;

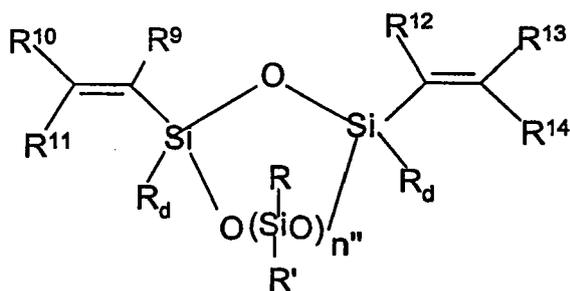
15

(b) o bien una cadena hidrocarbonada saturada, de tal manera que los dos sustituyentes  $R_c$ , junto con los dos átomos de silicio que los portan y X, forman un ciclo de 6 a 10 miembros, preferiblemente de 6 a 8 miembros.

20

Quando los dos  $R_c$  forman la cadena (a) en (IV.2), se prefiere que n sea 1 ó 2 y que  $R = R_d$ , siendo idénticos los dos grupos  $R_d$  portados por los dos átomos de silicio. En este caso,  $R_d$  representa preferiblemente alquilo, por ejemplo metilo. Incluso mejor, en estos compuestos,  $R'$  representa  $-CR^{12}=CR^{13}R^{14}$ ;  $R^{13} = R^{11}$ ;  $R^{10} = R^{14}$ ; y  $R^{12} = R^9$ .

En este caso, se prefiere que X represente O en (IV.2). El ligando  $L_5$  tiene entonces como fórmula:



(IV.2.2)

25

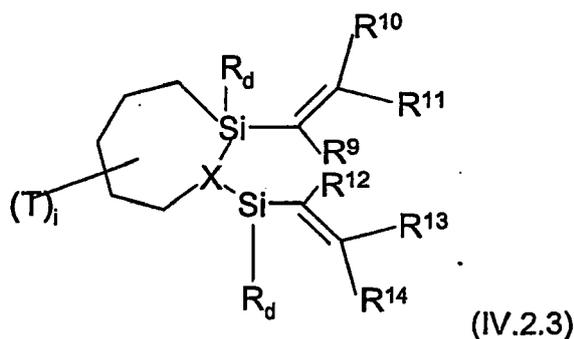
Entre estos compuestos, se prefiere que los dos  $R_d$  sean idénticos, y ventajosamente representan alquilo (por ejemplo metilo).

30

De manera preferida, n vale 1 ó 2 y  $R = R_d$ , entendiéndose que cuando n vale 2, un único átomo de silicio de la cadena  $O-(SiRR'-O)_n-$  puede estar sustituido con uno o dos grupos alquenoilo o alquinilo. Incluso mejor,  $R' = -CR^{12}=CR^{13}R^{14}$  y  $R^{13} = R^{11}$ ;  $R^{10} = R^{14}$ ; y  $R^{12} = R^9$ .

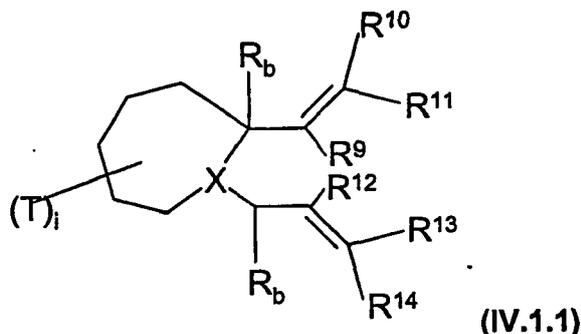
35

Quando los dos  $R_c$  forman junto con los dos átomos de silicio y el grupo X, la cadena (b), se prefiere que los dos grupos  $R_c$  sean un ciclo de 8 miembros. En este caso, se prefiere que los dos  $R_d$  sean idénticos. El ligando  $L_5$  tiene entonces como fórmula:



en la que T representa alquilo; i es un número entero comprendido entre 0 y 5, estando T situado en uno o varios de los vértices 1, 2, 3, 4 y 5 de la fórmula anterior.

De la misma manera, cuando Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> en (IV.1), los dos grupos R<sub>a</sub> unidos a átomos de carbono distintos pueden formar juntos una cadena hidrocarbonada saturada (c), de tal manera que los dos grupos R<sub>a</sub> junto con los carbonos que los portan y X forman un ciclo de 6 a 10 miembros. Preferiblemente, el ciclo formado es un ciclo de 8 miembros, en cuyo caso el ligando L<sub>5</sub> tiene entonces como fórmula:



en la que T representa alquilo; i es un número entero comprendido entre 0 y 5, estando T situado en uno o varios de los vértices 1, 2, 3, 4 y 5 de la fórmula anterior.

Cuando R<sub>f</sub> y/o R<sub>g</sub> representan SiG<sub>1</sub>G<sub>2</sub>G<sub>3</sub>, se prefiere que R<sub>f</sub> y/o R<sub>g</sub> sean trialquilsililo, por ejemplo SiG<sub>1</sub>G<sub>2</sub>G<sub>3</sub> en el que G<sub>1</sub> = G<sub>2</sub> = G<sub>3</sub> = alquilo.

Subgrupos de los ligandos L<sub>5</sub> de los complejos metálicos que forman parte de la composición según la invención, están constituidos por los complejos para los que:

- X = O; Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>; o
- X = NR<sub>e</sub>; Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>; o
- X = NR<sub>e</sub>; Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>; o
- X = CR<sub>f</sub>R<sub>g</sub>; Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>; o
- X = CR<sub>f</sub>R<sub>g</sub>; Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>.

Entre estos ligandos L<sub>5</sub> de fórmula (IV), se prefieren aquellos para los que:

- cuando X representa O, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>; o
- cuando X representa NR<sub>e</sub>, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>; o
- cuando X representa CR<sub>f</sub>R<sub>g</sub>, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>.

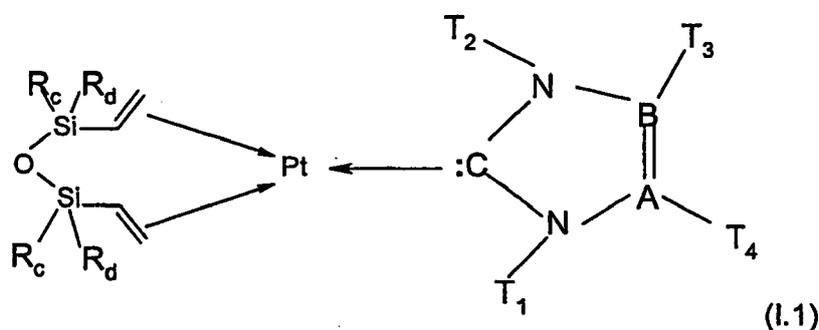
En la práctica, X representa O e Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan independientemente SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> en el ligando L<sub>5</sub> de fórmula (IV).

En el ámbito de la invención, la expresión "representan independientemente" significa que los sustituyentes

designados son o bien idénticos o bien diferentes.

Por ejemplo,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son átomos de hidrógeno en los ligandos  $L_5$  de fórmula (IV).

- 5 Significados preferidos de  $R^9$  y  $R^{12}$  son concretamente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; y cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo. Entre estos significados preferidos, es particularmente ventajoso que  $R^9$  y  $R^{12}$ , idénticos, representen un átomo de hidrógeno; cicloalquilo ( $C_3-C_8$ ) o alquilo ( $C_1-C_8$ ).
- 10 Por ejemplo, el ligando diolefínico  $L_5$  de fórmula (IV) es simétrico, es decir que  $R^{10} = R^{14}$ ;  $R^{11} = R^{13}$ ;  $R^9 = R^{12}$  y los dos grupos  $Y_1$ ,  $Y_2$  son: o bien estrictamente idénticos entre sí, o bien  $Y_1 = CR_aR_b$  e  $Y_2 = CR_aR_b$  en los que los dos  $R_a$  forman juntos una cadena simétrica, o bien incluso  $Y_1 = SiR_cR_d$  e  $Y_2 = SiR_cR_d$  en los que los dos  $R_c$  forman juntos una cadena simétrica.
- 15 Con respecto al complejo de platino (a) según la invención, conviene mencionar un primer grupo particularmente preferido de complejos metálicos de la siguiente fórmula (I.1):



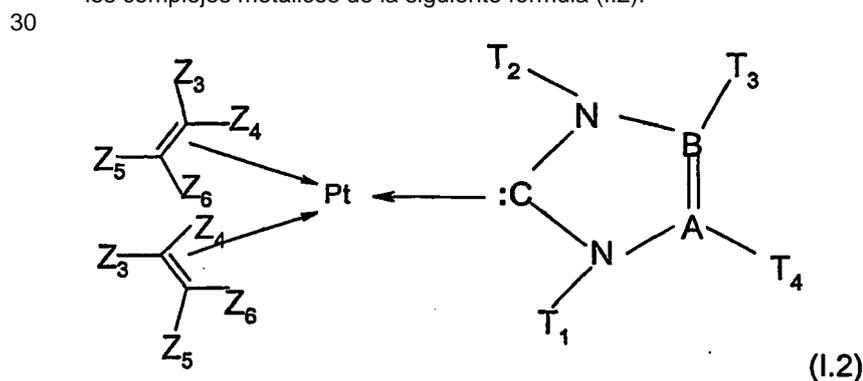
20 en la que:

$T_1$  y  $T_2$  son idénticos y son tal como se definieron anteriormente;

$T_3$  y  $T_4$  son tal como se definieron anteriormente;

25  $R_c$  y  $R_d$  son tal como se definieron anteriormente.

Un segundo grupo particularmente preferido de catalizadores -C- de la composición según la invención comprende los complejos metálicos de la siguiente fórmula (I.2):



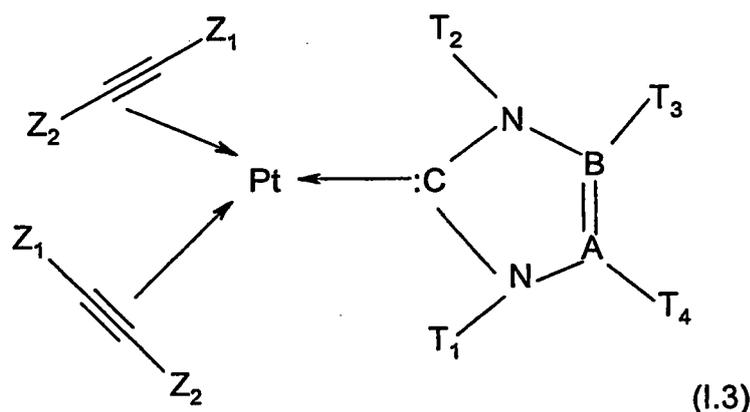
en la que:

35  $T_1$  y  $T_2$  son idénticos y son tal como se definieron anteriormente;

$T_3$  y  $T_4$  son tal como se definieron anteriormente;

40  $R_c$  y  $R_d$  son tal como se definieron anteriormente.

Un tercer grupo particularmente preferido de complejos (a) según la invención comprende los complejos metálicos de la siguiente fórmula (I.3):



en la que:

5  $T_1$  y  $T_2$  son idénticos y son tal como se definieron anteriormente;

$T_3$  y  $T_4$  son tal como se definieron anteriormente;

$R_c$  y  $R_d$  son tal como se definieron anteriormente.

10 A continuación se menciona la preparación de los complejos metálicos de fórmula (I). Pueden obtenerse complejos similares a partir de complejos (I) en los que  $L_\gamma$  es de fórmula (II) y  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  forman juntos un ligando de fórmula (IV), desplazándose estos últimos *in situ* mediante compuestos de fórmula (III.1) o (III.2).

15 Estos complejos (I) en los que  $L_\gamma$  es de fórmula (II) y  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  forman juntos un ligando de fórmula (IV) se preparan de manera convencional, por ejemplo a partir de complejos conocidos en el estado de la técnica mediante intercambio de ligando, es decir mediante adición del carbeno apropiado de fórmula (II) a un complejo metálico de platino en disolución, denominado complejo precursor.

20 Complejos precursores apropiados son, por ejemplo, el complejo de Karstedt de fórmula:

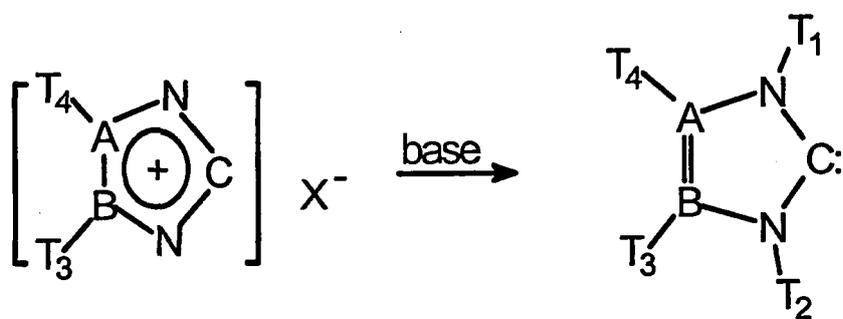


en la que Vi representa el radical vinilo.

25 Estos ligandos o bien están disponibles en el comercio, o bien se preparan fácilmente por el experto en la técnica a partir de compuestos comerciales. Para más detalles, puede hacerse referencia a la información facilitada en el documento WO-A-01/42258, en particular a las páginas 15 a 18 de ese documento.

30 Los carbenos de fórmula (II) pueden prepararse mediante desprotonación de sales de imidazolio, sales de tetrazolio, sales de triazolío, o sales de pirazolío según el caso, bajo la acción de una base.

Estas reacciones pueden esquematizarse de la siguiente manera:



VIII.1

II.1

35 En estos esquemas de reacción,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ , A y B son tal como se definieron anteriormente para la fórmula I y X<sup>-</sup> representa un anión.

La naturaleza del anión  $X^-$  no es crítica según la invención. El anión  $X^-$  es el anión derivado de un ácido de Brønsted (ácido prótico) orgánico o mineral. Habitualmente, el anión  $X^-$  se deriva de un ácido que presenta un pKa inferior a 6. Preferiblemente,  $X^-$  se deriva de un ácido de pKa inferior a 4, incluso mejor inferior a 2. Los pKa que se tratan en este caso son los pKa de los ácidos según se miden en agua.

5 Ejemplos de ácidos son: los ácidos carboxílicos tales como el ácido acético, el ácido benzoico o el ácido esteárico; los ácidos sulfónicos tales como el ácido bencenosulfónico; y los ácidos fosfónicos tales como el ácido fenilfosfónico.

10 Según la invención, se prefieren más particularmente los aniones  $X^-$  derivados de los ácidos HF, HCl, HBr, HI,  $H_2SO_4$ ,  $HF_4$  y  $H_3PO_4$ .

Las bases que pueden usarse para la desprotonación de las sales de fórmulas (VIII.1) son bases fuertes elegidas de los hidruros de metal alcalino, los hidróxidos de metal alcalino, los carboxilatos de metal alcalino, los alcoholatos de metal alcalino y los amiduros de metal alcalino.

15 Ejemplos de base apropiada son por tanto el hidruro de sodio, el metilato de sodio, el terc-butilato de potasio, el diisopropilamiduro de litio y sus mezclas.

20 La reacción de desprotonación se realiza preferiblemente en un disolvente que puede disolver al menos parcialmente la sal de partida de fórmula (VIII.1), así como los demás reactivos.

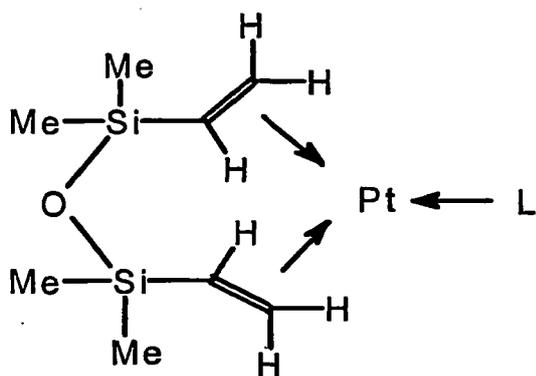
La naturaleza del disolvente también depende de la fuerza de la base. En efecto, en el caso de una base fuerte y de sales de partida particularmente reactivas, puede ser necesario trabajar a baja temperatura.

25 Generalmente, la temperatura de reacción está comprendida entre 40 °C y -78 °C, preferiblemente entre 30 y -50 °C, incluso mejor entre 25 y -40 °C, por ejemplo entre 20 y -30 °C.

30 Disolventes que pueden usarse en el procedimiento de preparación de los carbenos son los éteres cíclicos o no, tales como el éter de dietilo, el éter de diisopropilo, el tetrahidrofurano, el dioxano, el dimetoxietano o el éter dimetilico de dietilenglicol.

Los métodos de preparación de los carbenos de fórmula (II) se describen en el documento WO-A-01/42258, en particular en las páginas 20 y 21.

35 Según un modo de realización particularmente preferido de la invención, el complejo metálico de la invención tiene como fórmula:



40 en la que  $L_r$  es tal como se definió anteriormente.

Un método sencillo de preparación de este complejo consiste en hacer reaccionar el carbeno  $L_r$  con el catalizador de Karstedt de fórmula media  $Pt_2[ViMe_2Si-O-SiMe_2Vi]_3$  en la que Vi representa el radical vinilo.

45 Esta reacción puede realizarse en masa o en un disolvente.

Ejemplos de disolventes apropiados son los éteres cíclicos o no, las amidas y los hidrocarburos aromáticos.

50 La temperatura de reacción varía habitualmente entre 10 y 50 °C, preferiblemente entre 15 y 35 °C, muy preferiblemente entre 20 y 25 °C. Es deseable trabajar en presencia de un ligero exceso de carbeno con respecto al platino.

Para más detalles sobre las maneras de proceder, puede hacerse referencia a la información facilitada en el

documento WO-A-02/098971, en particular a las páginas 40 a 43 de ese documento.

A continuación se completa la definición de los otros complejos de platino puestos en práctica en el caso de las asociaciones b).

- 5 Un grupo preferido de dichos otros complejos de platino comprende las siguientes especies:
- el ácido hexacloroplatínico  $H_2PtCl_6$  y sus derivados;
  - 10 - los complejos de fórmula  $(PtCl_2, olefina)_2$ , representando la olefina del complejo concretamente etileno, propileno, butileno, ciclohexeno, estireno; y
  - los complejos de platino y de organopolisiloxanos vinilados tales como concretamente el catalizador de Karstedt.

#### 15 Definiciones de las composiciones de siliconas

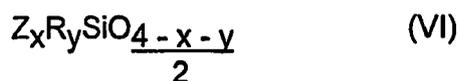
Las composiciones de poliorganosiloxanos endurecibles C previstas en el ámbito de la presente invención, presentadas en un único o en varios envases (mono o multicomponentes), encierran un constituyente principal formado por uno o varios constituyentes de poliorganosiloxano, un catalizador apropiado y eventualmente uno o 20 varios compuestos tomados del grupo formado concretamente por: las cargas reforzantes o semirreforzantes o de relleno o que sirven para adaptar la reología de las composiciones endurecibles y los aditivos auxiliares habitualmente usados en este campo de la técnica.

25 Los poliorganosiloxanos, constituyentes principales de las composiciones C previstas en el ámbito de la invención, pueden ser lineales, ramificados o reticulados, y comprender radicales hidrocarbonados y/o grupos reactivos que consisten en grupos alqueno y átomos de hidrógeno. Debe observarse que las composiciones de poliorganosiloxanos se describen ampliamente en la bibliografía y concretamente en la obra de Walter NOLL: "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ª edición, páginas 386 a 409.

30 Más precisamente, los poliorganosiloxanos, constituyentes principales de las composiciones C previstas en el ámbito de la invención, están constituidas por motivos de siloxilo de fórmula general:



35 y/o de motivos de siloxilo de fórmula:



40 fórmulas en las que los diversos símbolos tienen el siguiente significado:

- los símbolos R, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo de naturaleza hidrocarbonada no hidrolizable, pudiendo ser este radical:

45 ► un radical alquilo, halogenoalquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y que comprende de 1 a 6 átomos de cloro y/o de flúor,

► radicales cicloalquilo y halogenocicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor,

50 ► radicales arilo, alquilarilo y halogenoarilo que tienen de 6 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor,

► radicales cianoalquilo que tienen de 3 a 4 átomos de carbono;

55 - los símbolos Z, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alqueno en  $C_2-C_6$ ;

- n = un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

- x = un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

60 - y = un número entero igual a 0, 1 ó 2;

- la suma  $x + y$  se sitúa en el intervalo que va de 1 a 3.

A modo ilustrativo, pueden mencionarse entre los radicales orgánicos R, directamente unidos a los átomos de silicio: los grupos metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; isobutilo; n-pentilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo;  $\alpha$ -cloroetilo;  $\alpha,\beta$ -dicloroetilo; fluorometilo; difluorometilo;  $\alpha,\beta$ -difluoroetilo; trifluoro-3,3,3 propilo; trifluoro-ciclopropilo; trifluoro-4,4,4-butilo; hexafluoro-3,3,4,4,5,5-pentilo;  $\beta$ -cianoetilo;  $\gamma$ -cianopropilo; fenilo; p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5-fenilo; triclorofenilo; tetraclorofenilo; o, p o m-tolilo;  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolilo; xililos tales como dimetil-2,3-fenilo, dimetil-3,4-fenilo.

Preferiblemente, los radicales orgánicos R unidos a los átomos de silicio son radicales metilo, fenilo, pudiendo estos radicales estar eventualmente halogenados o bien incluso radicales cianoalquilo.

Los símbolos Z son átomos de hidrógeno o grupos alqueno que son preferiblemente grupos vinilo.

La naturaleza del poliorganosiloxano y por tanto las razones entre los motivos de siloxilo (V) y (VI) y la distribución de los mismos se elige, tal como se sabe, en función del tratamiento de reticulación que se realizará en la composición endurecible con vistas a su transformación en elastómero.

Las composiciones de poliorganosiloxanos C, bicomponentes o monocomponentes, que reticulan a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición, esencialmente mediante reacción de grupos hidrogenosililados con grupos alqueno-sililados, en presencia de un catalizador metálico, generalmente a base de platino, se describen por ejemplo en las patentes US-A-3220972, 3284406, 3436366, 3697473 y 4340709. Los poliorganosiloxanos que forman parte de estas composiciones están en general constituidos por pares a base por un lado de un polisiloxano lineal, ramificado o reticulado constituido por motivos (VI) en los que el resto Z representa un grupo alqueno  $C_2 - C_6$  y en los que x es al menos igual a 1, eventualmente asociados con motivos (V), y por otro lado de un hidrogeno-polisiloxano lineal, ramificado o reticulado constituido por motivos (VI) en los que el resto Z representa entonces un átomo de hidrógeno y en los que x es al menos igual a 1, eventualmente asociados con motivos (V).

En el caso de las composiciones C que reticulan mediante reacciones de poliadición denominadas RTV, el (o los) constituyentes de poliorganosiloxano portadores de grupos alqueno-sililados presentan ventajosamente una viscosidad a 25 °C como máximo igual a 10.000 mPa-s y, preferiblemente, comprendida entre 200 y 5.000 mPa-s.

En el caso de las composiciones C que reticulan mediante reacciones de poliadición denominadas LSR, el (o los) constituyentes de poliorganosiloxano portadores de grupos alqueno-sililados tienen una viscosidad a 25 °C superior a 1.000 mPa-s, que se sitúa preferiblemente en el intervalo que va de un valor superior a 5.000 mPa-s a 200.000 mPa-s.

En el caso de las composiciones C que reticulan mediante reacciones de poliadición denominadas EVC de poliadición, el (o los) constituyentes de poliorganosiloxano portadores de grupos alqueno-sililados tienen una viscosidad a 25 °C superior a 300.000 mPa-s y, preferiblemente comprendida entre 1 millón de mPa-s y 30 millones de mPa-s e incluso más.

En los casos de las composiciones de poliorganosiloxanos C denominadas RTV, LSR o EVC de poliadición, el (o los) constituyentes de poliorganosiloxano portadores de grupos hidrogeno-sililados tienen generalmente una viscosidad a 25 °C como máximo igual a 10.000 mPa-s y, preferiblemente, comprendida entre 5 y 1.000 mPa-s.

También puede tratarse además de composiciones C endurecibles a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos. El poliorganosiloxano o la goma que forma parte de tales composiciones denominadas EVC está entonces constituido esencialmente por motivos de siloxilo (V), eventualmente asociados con motivos (VI) en los que el resto Z representa un grupo alqueno  $C_2 - C_6$  y en los que x es igual a 1. Tales EVC se describen por ejemplo en las patentes US-A-3142655, 3821140, 3836489 y 3839266.

El constituyente de poliorganosiloxano de estas composiciones EVC presenta ventajosamente una viscosidad a 25 °C al menos igual a 300.000 mPa-s y, preferiblemente, comprendida entre 1 millón y 30 millones de mPa-s e incluso más.

Las composiciones endurecibles C previstas en el ámbito de la invención pueden comprender además (además del (o de los) constituyentes de poliorganosiloxano, del catalizador y eventualmente del (o de los) aditivos auxiliares) cargas reforzantes o semirreforzantes o de relleno o que sirven para adaptar la reología, que se eligen preferiblemente de las cargas síliceas.

Las cargas reforzantes se eligen generalmente de las sílices de combustión y las sílices de precipitación. Tienen una superficie específica, medida según los métodos BET, de al menos 50 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 100 m<sup>2</sup>/g, y

un tamaño medio de las partículas inferior a 0,1 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

Estas sílices pueden incorporarse preferiblemente tal cual o tras haberse tratado mediante compuestos organosilícicos habitualmente usados para este uso. Entre estos compuestos se encuentran los metilpolisiloxanos tales como hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, metilpolisilazanos tales como hexametildisilazano, hexametilciclotrisilazano, clorosilanos tales como dimetildiclorosilano, trimetilclorosilano, metilvinildiclorosilano, dimetilvinilclorosilano, alcoxisilanos tales como dimetildimetoxisilano, dimetilviniletoxisilano, trimetilmtoxisilano. Durante este tratamiento, las sílices pueden aumentar su peso de partida hasta una tasa del 20 %, preferiblemente del 10 % aproximadamente.

Las cargas semirreforzantes o de relleno o que sirven para adaptar la reología tienen una superficie específica BET inferior a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro medio de partícula superior a  $0,1 \mu\text{m}$  y se eligen preferiblemente de cuarzo triturado, arcillas calcinadas, tierras de diatomeas y circona.

Cuando es necesario, puede usarse del 0,5 al 200 % en peso, preferiblemente del 1 al 150 % en peso de carga(s), con respecto al peso del (o de los) constituyentes de organopolisiloxano de las composiciones C.

Composiciones de poliorganosiloxanos C preferidas en el ámbito de la presente invención son aquellas, monocomponentes o bicomponentes, que reticulan a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición, denominadas RTV, que comprenden:

(a) 100 partes en peso de al menos un polidiorganosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales que presentan por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo y fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos otros radicales (y preferiblemente la totalidad de esos otros radicales), radicales metilo, y que presenta una viscosidad media que va de 200 a 5.000 mPa·s a  $25^\circ\text{C}$ ;

(b) al menos un poliorganohidrogenosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales o cíclicos que presentan por molécula en media al menos 2 átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio diferentes y cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo y fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos radicales (y preferiblemente la totalidad de esos radicales), radicales metilo, y que presenta una viscosidad que va de 5 a 1.000 mPa·s a  $25^\circ\text{C}$ , usándose el reactivo (b) en una cantidad tal que la razón molar de las funciones hidruro de (b) con respecto a los grupos vinilo de (a) está comprendida entre 1,0 y 10;

(c) una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de platino;

(d) de 0 a 120 parte(s) en peso, preferiblemente de 0 a 100 partes en peso, de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso del conjunto de los poliorganosiloxanos (a) + (b).

Según una variante de puesta en práctica, hasta el 100 % en peso del reactivo (a) se sustituye por una resina de poliorganosiloxano que comprende en su estructura del 0,1 al 20 % en peso de grupo(s) vinilo, presentando dicha estructura al menos dos motivos diferentes elegidos de los motivos M (triorganosiloxilo), D (diorganosiloxilo), T (monoorganosiloxilo) y Q ( $\text{SiO}_{4/2}$ ), siendo al menos uno de esos motivos un motivo T o Q, pudiendo portarse el (o los) grupos vinilo por los motivos M, D y/o T.

El reactivo (a) puede ser ventajosamente un polidiorganosiloxano lineal cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (V) en los que  $n = 2$ , estando esta cadena bloqueada en cada extremo por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{vinilo}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$ .

El reactivo (b) puede ser ventajosamente: un poliorganohidrogenosiloxano lineal, que comprende en su estructura al menos 3 átomos de hidrógeno unidos al silicio, cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (VI) en los que  $Z = \text{H}$  y en los que  $x = y = 1$ , eventualmente asociados con motivos (V) en los que  $n = 2$ , estando esta cadena bloqueada en cada extremo por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{H}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$  o por un motivo (V) en el que  $n = 3$ ; o una mezcla de dicho poliorganohidrogenosiloxano con otro poliorganohidrogenosiloxano lineal cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (V) en los que  $n = 2$ , estando esta cadena bloqueada en cada extremo por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{H}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$ .

La cantidad ponderal de catalizador (c), calculada en partes en peso de metal platino está generalmente comprendida entre 1 y 250 ppm, preferiblemente entre 2 y 100 ppm, basándose en el peso del conjunto de los organosiloxanos (a) + (b).

Otras composiciones de poliorganosiloxanos C preferidas son aquellas, monocomponentes o bicomponentes, que reticulan con calor mediante reacciones de poliadición, denominadas composiciones LSR. Estas composiciones responden a las definiciones facilitadas anteriormente a propósito de las composiciones preferidas denominadas RTV, salvo en lo que se refiere a la viscosidad del reactivo de polidiorganosiloxano vinilado (a) que esta vez es superior a 1000 mPa·s y se sitúa preferiblemente en el intervalo que va de un valor superior a 5.000 mPa·s a

200.000 mPa·s.

Otras composiciones de poliorganosiloxanos C preferidas son aquellas, monocomponentes o bicomponentes, que reticulan con calor mediante reacciones de poliadición, denominadas composiciones EVC de poliadición, que comprenden:

(a') 100 partes en peso de al menos una goma de polidiorganosiloxano que es un homopolímero o copolímero lineal que presenta por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos otros radicales (y preferiblemente la totalidad de esos otros radicales), radicales metilo, y presentando dicha goma una viscosidad superior a 300.000 mPa·s a 25 °C y preferiblemente de al menos 1 millón de mPa·s,

(b') al menos un poliorganohidrogenosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales, cíclicos o reticulados que presentan por molécula al menos 3 átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio diferentes y cuyos los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos radicales (y preferiblemente la totalidad de esos radicales), radicales metilo, y que presenta una viscosidad que va de 5 a 1.000 mPa·s a 25 °C, usándose el reactivo (b') en una cantidad tal que la razón molar de las funciones hidruro de (b') con respecto a los grupos vinilo de (a') está comprendida entre 0,4 y 10 y preferiblemente entre 1,1 y 7,

(c') una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de platino,

(d') de 0,5 a 120 parte(s) en peso, preferiblemente de 1 a 100 partes en peso, de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso del conjunto de los poliorganosiloxanos (a') + (b').

La goma (a') está constituida, a lo largo de su cadena, por motivos (V) en los que  $n = 2$ , eventualmente asociados con motivos (VI) en los que  $Z = \text{vinilo}$  y en los que  $x = y = 1$ , y está bloqueada en cada extremo de su cadena por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{vinilo}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$  o por un motivo (V) en el que  $n = 3$ .

De manera ventajosa, se pone en práctica a modo de constituyente (b'), al menos un poliorganohidrogenosiloxano lineal cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (VI) en los que  $Z = \text{H}$  y en los que  $x = y = 1$ , eventualmente asociados con motivos (V) en los que  $n = 2$ , estando esta cadena bloqueada en cada extremo por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{H}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$  o por un motivo (V) en el que  $n = 3$ .

La cantidad ponderal de catalizador (c'), expresada en partes en peso de metal platino con respecto al peso de la goma (a') y del compuesto hidrogeno-sililado (b'), está comprendida entre 1 y 250 ppm y, preferiblemente entre 3 y 100 ppm.

Otras composiciones de poliorganosiloxanos C preferidas son incluso aquellas, monocomponentes, denominadas EVC, que comprenden:

(a'') 100 partes en peso de al menos una goma de polidiorganosiloxano que es un homopolímero o un copolímero lineal que presenta por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos otros radicales (y preferiblemente la totalidad de esos otros radicales), radicales metilo, y presentando dicha goma una viscosidad de al menos 300.000 mPa·s a 25 °C, y preferiblemente de al menos 1 millón de mPa·s;

(b'') de 0,1 a 7 partes en peso de un peróxido orgánico;

(c'') de 0,5 a 120 partes en peso, preferiblemente de 1 a 100 partes en peso, de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso de goma (a'').

Las gomas (a'') puede ser ventajosamente: un polidiorganosiloxano lineal cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (V) en los que  $n = 2$ , eventualmente asociados con motivos (VI) en los que  $Z = \text{vinilo}$  y en los que  $x = y = 1$ , y está bloqueada en cada extremo de su cadena por un motivo (VI) en el que  $Z = \text{vinilo}$  y en el que  $x = 1$  e  $y = 2$  o una mezcla de dicho polidiorganosiloxano con otro polidiorganosiloxano lineal cuya cadena está constituida esencialmente por motivos (V) en los que  $n = 2$  y por motivos (VI) en los que  $z = \text{vinilo}$  y en los que  $x = y = 1$ , estando esta cadena bloqueada en cada extremo por un motivo (V) en el que  $n = 3$ .

Los peróxidos orgánicos (b'') se usan a razón de 0,1 a 7 partes, preferiblemente de 0,5 a 3 partes, para 100 partes de las gomas (a''). Los técnicos los conocen bien y comprenden más especialmente el peróxido de benzoílo, el peróxido de dicloro-2,4-benzoílo, el peróxido de dicumilo, el bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-2,5-hexano, el perbenzoato de t-butilo, el carbonato de peroxi-t-butilo y de isopropilo, el peróxido de di-t-butilo, el bis(t-butilperoxi)-1,1-trimetil-3,3,5-ciclohexano.

La cantidad de compuesto(s) particular(es) de platino [aditivo(s) (a) + eventualmente (b)] usado(s) como estabilizante, expresada en partes en peso de platino elemental con respecto al peso total del (o de los) constituyentes de poliorganosiloxano de las composiciones endurecibles C [(a + b) o (a' + b') o (a'')], se sitúa generalmente en el intervalo que va de 1 a 250 ppm y, preferiblemente, de 2 a 100 ppm y, aún más preferiblemente, de 3 a 70 ppm.

En el caso de las composiciones C de tipo RTV, LCR o EVC de poliadición, el estabilizante platino puesto en práctica puede servir ventajosamente al mismo tiempo, en el ámbito de las cantidades indicadas anteriormente, de catalizador para las reacciones de poliadición que reinan en la reticulación de las composiciones endurecibles C.

Las composiciones de siliconas C, además de los componentes [(a), (b), (c) y (d)], [(a'), (b'), (c') y (d')], [(a''), (b'') y (c'')] especificados anteriormente, contienen eventualmente además aditivo(s) auxiliar(es) (e) tales como concretamente: al menos un producto denominado "antiestructura" (e1); y/o al menos una resina de polisiloxano (e2); y/o al menos un agente a base de una sal, de un hidróxido o de un óxido metálico (e3); y/o al menos un pigmento (e4) para fabricar artículos de color; y/o al menos un compuesto a base de boro (e5); y/o al menos una carga (e6) de tipo fundente y/o de tipo lamelar que puede(n) estar asociado(s) o no con una o varias especies minerales apropiadas con el fin de originar en el caso de un incendio la formación de una sustancia cenizosa aislante; y/o al menos un agente de adherencia (e7); y/o al menos un retardador de reticulación (e8) en el caso de las composiciones de siliconas C que reticulan mediante reacciones de poliadición denominadas RTV, LCR o EVC de poliadición.

Más precisamente, el (o los) aditivos auxiliares (e), cuando se usan uno o varios, se representan mediante [para 100 partes en peso de polímero(s) de poliorganosiloxano [(a + b) o (a' + b') o (a'')]:

- de 0,1 a 15 partes en peso de un producto denominado "antiestructura" (e1) a base por ejemplo de aceite(s) de polidimetilsiloxano de viscosidad comprendida entre 10 y 3000 mPa·s a 25 °C y bloqueado(s) en cada extremo de cadena por grupos hidroxilo o metoxilo y/o de aceite(s) de poli(metilvinil)siloxano de viscosidad comprendida entre 10 y 1000 mPa·s a 25 °C y bloqueado(s) en cada extremo de cadena por grupos hidroxilo o metoxilo y/o de aceite(s) de poli(metilfenil)siloxano de viscosidad comprendida entre 10 y 1000 mPa·s a 25 °C y bloqueado(s) en cada extremo de cadena por grupos hidroxilo o metoxilo, y/o

- de 0,1 a 5 partes de resina(s) de polisiloxano (e2) representada(s) por: resinas denominadas MQ que comprenden esencialmente unidades  $R'''_3SiO_{0,5}$  y  $SiO_2$  en las que  $R'''$  representa grupos hidrocarbonados monovalentes eventualmente halogenados que tienen menos de 7 átomos de carbono, estando la razón ponderal de  $R'''_3SiO_{0,5}$  con respecto a  $SiO_2$  comprendida entre 0,5/1 y 1/2/1; resinas M'Q que comprenden esencialmente unidades  $HR'''_2SiO_{0,5}$  y  $SiO_2$  en las que  $R'''$  tiene el significado facilitado anteriormente, estando la razón ponderal de  $HR'''_2SiO_{0,5}$  con respecto a  $SiO_2$  comprendida entre 0,5/1 y 10/1, y/o

- de 0,01 a 10 partes de agente(s) (e3) tal(es) como concretamente: una sal metálica de ácido orgánico, tal como una sal de hierro o de cerio, por ejemplo octoato de hierro o de cerio (proporciones que van más específicamente de 0,01 a 1 parte); un óxido de cerio, un hidróxido de cerio, un óxido de titanio, un óxido de hierro (proporciones que van más específicamente de 0,1 a 10 partes); el óxido CaO, el óxido MgO (proporciones que van más específicamente de 0,01 a 0,4 partes); la circona; la alúmina hidratada o no, o

- de 0,01 a 5 partes de pigmento(s) de color (e4), y/o

- de 0,01 a 3 partes de compuesto(s) (e5) a base de boro, tal como el ácido bórico y sus derivados, por ejemplo del tipo éster de alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y/o

- de 0,2 a 30 partes de una carga (e6) de tipo fundente tal como por ejemplo ZnO y/o de tipo lamelar tal como por ejemplo la mica, asociada eventualmente con un óxido metálico  $TiO_2$  y/o una wollastonita, y/o

- de 0,01 a 2 partes de un agente de adherencia (e7) elegido por ejemplo de los compuestos organosilícicos que portan a la vez (1) grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio y (2) grupos orgánicos sustituidos con radicales elegidos del grupo de los radicales isocianato, epoxilo, alquenoilo, isocianurato y (met)acrilato, y/o

- de 0,005 a 5 partes, preferiblemente de 0,01 a 3 partes de un retardador de reticulación (e8) elegido por ejemplo de: las aminas orgánicas, los silazanos, las oximas orgánicas, los diésteres de diácidos carboxílicos, las cetonas acetilénicas y sobre todo, y se trata de los inhibidores preferidos, los alcoholes acetilénicos (véanse por ejemplo los documentos FR-A-1528464, 2372874 y 2704553) y los polidiororganosiloxanos cíclicos constituidos esencialmente por motivos (VI) en los que  $Z = \text{vinilo}$  y en los que  $x = y = 1$ , eventualmente asociados con motivos (V) en los que  $n = 2$ .

Es por ello que las composiciones de poliorganosiloxanos C que contienen además el aditivo estabilizante pueden ser composiciones monocomponentes, es decir suministradas en un único envase; si la composición debe almacenarse antes de su uso, puede ser deseable añadir, en el caso de las composiciones RTV, LSR y EVC de poliadición, una cantidad eficaz de un inhibidor (mencionado anteriormente) de la acción catalítica del platino que

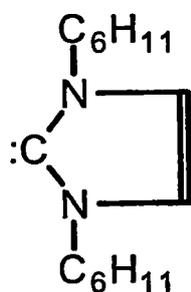
desaparece mediante calentamiento durante la reticulación de la composición. Estas composiciones C que contienen además el aditivo estabilizante también pueden ser composiciones bicomponentes, es decir suministradas en dos envases distintos, de los cuales sólo uno de ellos comprende el catalizador de reticulación; para la obtención del elastómero, se mezcla el contenido de los dos envases y la reticulación tiene lugar gracias al catalizador. El experto en la técnica conoce ampliamente composiciones monocomponentes y bicomponentes similares.

La reticulación de las composiciones endurecibles C que contienen además el aditivo estabilizante para la obtención de los elastómeros puede realizarse de una manera conocida en sí misma a la temperatura ambiente (23 °C) o a temperaturas que van por ejemplo de 40 °C a 250 °C según el tipo de la composición (RTV, LSR, EVC de poliadición o EVC) puesta en práctica.

Los siguientes ejemplos se facilitan a modo ilustrativo y no pueden considerarse un límite del alcance de la invención.

**Ejemplos 1 a 5:**

1 - Preparación del carbeno de fórmula:



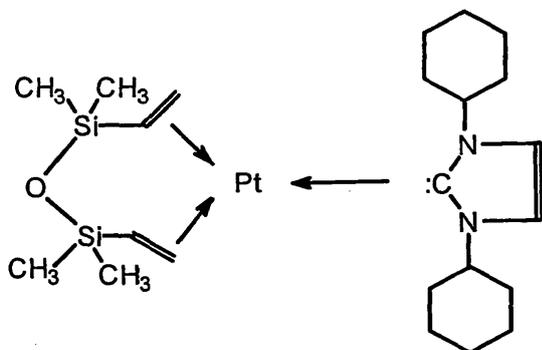
(véase Chem. Eur. J. 1996, 2, 1627).

Para esta reacción, todos los materiales de vidrio usados se secan en la estufa a 150 °C durante una noche y después se enfrían bajo argón.

El THF se destila con sodio/benzofenona justo antes de usarse.

Se carga un matraz de tres bocas de 100 ml con 2,70 g (10 mmol) de cloruro de 1,3-diciclohexylimidazolinio y después se purga mediante una corriente de argón antes de ponerse en suspensión en 20 ml de THF. A continuación se condensan aproximadamente 50 ml de amoníaco a -78 °C en el matraz de tres bocas que arrastran la disolución parcial de la sal. Se retira el baño de acetona/nieve carbónica y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de sólidos 270 mg de NaH al 95 % (10,7 mmol - 1,07 eq.). Cada adición de NaH va seguida por un desprendimiento gaseoso importante (H<sub>2</sub>) y la sal en suspensión se disuelve progresivamente. Se agita la mezcla de reacción durante 1 h 30 min. con reflujo del disolvente. A continuación se evapora el amoníaco y se obtiene una disolución de color amarillo pálido así como un sólido en suspensión (NaCl). Esta disolución, cuya concentración en carbeno es de 0,5 M en THF, se usa inmediatamente para la preparación de los complejos.

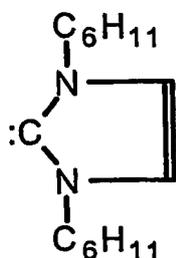
2 - Preparación del complejo de platino-carbeno de fórmula:



(C1)

Se prepara una disolución de Karstedt al 10 % en peso en platino (es decir, 1,52 mmol de platino) según el procedimiento descrito en el documento US 3775452.

- 5 A 3 g de esta disolución, mantenida con agitación y diluida en 10 ml de tetrahydrofurano, se le añaden gota a gota con ayuda de un embudo de bromo, 3,2 ml de una disolución 0,5 M del carbeno de fórmula:



- 10 en tetrahydrofurano. La adición se completa al cabo de 10 minutos. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 50 minutos a temperatura ambiente. Dado el caso, se filtra el ligero producto insoluble y se concentra la mezcla de reacción a vacío.

- 15 Tras la concentración, se obtiene un residuo viscoso ligeramente amarillo. En algunas horas, un sólido blanco abundante precipita en el diviniltetrametildisiloxano residual. Se filtra, se lava con algunos mililitros de hexametildisiloxano, después pentano. Se obtienen así 570 mg (rendimiento del 60 %) de un polvo blanco analíticamente puro.

- 20 Se recristaliza una fracción de este polvo en una mezcla de diclorometano/etanol absoluto. Se analizan los cristales resultantes mediante difracción de rayos X. El análisis confirma la estructura del complejo obtenido.

### 3. Preparación de la composición de silicona:

En una máquina amasadora y mezcladora de brazos en Z, se mezclan a temperatura ambiente (23 °C):

- 25 - 92 partes en peso de un polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos por un motivo dimetilvinilsiloxilo, que contiene 450 ppm de grupos terminales dimetilvinilsiloxilo,
- 8 partes en peso de un poli(dimetil)(metilvinil)siloxano bloqueado en cada uno de sus dos extremos por un motivo trimetilsiloxilo, que contiene en la cadena 76.000 ppm de grupos metilvinilsiloxilo, que tiene una viscosidad de
- 30 400.000 mPa·s a 25 °C,
- 3,3 partes en peso de un aceite de polidimetilsiloxano bloqueado en sus dos extremos por motivos dimetilhidroxisiloxilo, que contiene el 8,5 % en peso de OH, de 50 mPa·s de viscosidad a 25 °C,
- 35 - 33 partes en peso de sílice de combustión que tiene una superficie específica de 150 m<sup>2</sup>/g, y
- 0,3 partes en peso de cal viva pulverulenta.

- 40 Tras la homogeneización, se divide la mezcla obtenida en varias porciones. A continuación se trabaja cada una de las porciones homogéneas en una mezcladora de dos cilindros que funciona a temperatura ambiente por medio de la cual se introduce:

- 45 - un compuesto de platino cuya naturaleza y proporciones se indican en la tabla 1 a continuación (las proporciones indicadas se expresan en ppm de metal platino con respecto al peso de la composición total),

- 1,25 partes en peso de peróxido de 2,4-diclorobenzoílo al 50 % en peso, para 100 partes de la mezcla de la fracción homogénea que va a reticularse.

Tabla 1

Ejemplos Ensayos	COMPUESTOS DE PLATINO			
	Ninguno	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt de Karstedt	Complejo de Pt-carbeno <sup>(*)</sup>
Control 1	0	0	0	0
Control 2	0	7	0	0
Control 3	0	14	0	0
Control 4	0	28	0	0
Control 5	0	56	0	0
Control 6	0	0	7	0
Control 7	0	0	14	0
Control 8	0	0	28	0
Control 9	0	0	56	0
Ejemplo 1	0	0	0	3,5
Ejemplo 2	0	0	0	7
Ejemplo 3	0	0	0	14
Ejemplo 4	0	0	0	28
Ejemplo 5	0	0	0	56

(\*): complejo preparado según el modo operatorio descrito en los párrafos 1 y 2 anteriores.

5 **4. Caracterización de la composición:**

Se procede a la vulcanización de cada fracción mediante prensado en caliente en moldes apropiados que permiten la realización de placas de muestra de 2 mm de espesor; la vulcanización se realiza durante 10 minutos a 115 °C.

- 10 Se evalúa la resistencia térmica mediante el contenido en residuos al final de un análisis termogravimétrico realizado con ayuda de una termobalanza TGA de Mettler; se trabaja con trozos de 20 mg extraídos en placas de muestra, según un protocolo de aumento de temperaturas de 80 °C por minutos hasta 700 °C;

Los resultados obtenidos se notifican en la tabla 2 facilitada a continuación:

15

Tabla 2: pérdidas de masa en % en peso

Ejemplos Ensayos	COMPUESTOS DE PLATINO				Pérdida de masa en % en peso
	Ninguno	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt de Karstedt	Complejo de Pt-carbeno	
Control 1	0	0	0	0	68
Control 2	0	7	0	0	63
Control 3	0	14	0	0	61
Control 4	0	28	0	0	50
Control 5	0	56	0	0	47
Control 6	0	0	7	0	57
Control 7	0	0	14	0	45
Control 8	0	0	28	0	46
Control 9	0	0	56	0	41
Ejemplo 1	0	0	0	3,5	38
Ejemplo 2	0	0	0	7	32
Ejemplo 3	0	0	0	14	29
Ejemplo 4	0	0	0	28	28
Ejemplo 5	0	0	0	56	27

- 20 Los resultados de la tabla 2 anterior muestran claramente la similitud de los comportamientos registrados con el ácido cloroplatinico y el platino de Karstedt, mientras que la degradación es mucho menor, desde las proporciones más bajas, con el empleo del complejo de platino-carbeno.

**Ejemplos 6 y 7:**

25 **1. Preparación de la composición silicona:**

En una mezcladora de turbina de laboratorio, se introducen:

- 74,8 partes en peso de una suspensión que contiene:

- 14,96 partes en peso de sílice de pirogenación, que desarrolla una superficie específica BET de 200 m<sup>2</sup>/g, tratada en superficie mediante hexametildisilazano (según las indicaciones facilitadas en el documento WO-A-98/58997, páginas 6 a 19),
- 5 • 59,84 partes en peso de un aceite de polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de los extremos de las cadenas por un motivo dimetilvinilsiloxilo, que tiene una viscosidad de 1600 mPa·s a 25 °C,
  - 17,3 partes en peso de una mezcla previa que contiene: el 40 % en peso de cuarzo triturado; el 8 % en peso de óxido de titanio; el 0,3 % en peso de metacriloxipropiltrimetoxisilano en un aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de los extremos de las cadenas por un motivo dimetilvinilsiloxilo que tiene una viscosidad de 2000 mPa·s a 25 °C,
  - 10 - 0,075 partes en peso de trimetil-3,7,11-dodecin-1-ol-3, y
  - 15 - 6,85 partes en peso de un aceite de poli(dimetil)(hidrogenometil)siloxano bloqueado en cada uno de los extremos de las cadenas por un motivo hidrogenodimetilsiloxilo, que tiene una viscosidad de 25 mPa·s a 25 °C y que contiene en total el 7,9 % en peso de funciones Si-H, de las cuales el 6 % en peso de funciones Si-H aportadas por los motivos internos hidrogenometilsiloxilo.
- 20 Tras la homogeneización, se divide la mezcla obtenida en varias porciones. En cada una de las porciones homogéneas se introduce a temperatura ambiente un compuesto de platino cuya naturaleza y proporciones se indican en la tabla 3 a continuación (las proporciones indicadas se expresan en ppm de metal platino con respecto al peso de la composición total).

25 Tabla 3

Ejemplos Ensayos	COMPUESTOS DE PLATINO		
	Ninguno	Pt de Karstedt	Complejo de Pt-carbeno <sup>(*)</sup>
Control 10	0	25	0
Control 11	0	50	0
Ejemplo 6	0	0	25
Ejemplo 7	0	25	3,5

30 (\*): complejo preparado según el modo operatorio descrito en los párrafos 1 y 2 de los ejemplos 1 a 5 mencionados anteriormente.

30 2. Caracterización de la composición:

35 Se procede a la vulcanización de cada fracción de la siguiente manera: tras la desaireación, se cuela la fracción en un molde apropiado a su vez situado en una estufa ventilada previamente durante 1 hora a 80 °C y después durante 1 hora adicional a 120 °C.

40 Se evalúa la resistencia térmica mediante el contenido en residuos al final de un análisis termogravimétrico realizado con ayuda de una termobalanza TGA de Mettler; se trabaja con trozos de 20 mg extraídos de placas de muestra, según un protocolo de aumento de temperatura de 20 °C por minutos hasta 700 °C.

Los resultados obtenidos se notifican en la tabla 4 facilitada a continuación:

Tabla 4: pérdidas en masa en % en peso

Ejemplos Ensayos	COMPUESTOS DE PLATINO			Pérdida de masa en % en peso
	Ninguno	Pt de Karstedt	Complejo de Pt-carbeno	
Control 10	0	25	0	54
Control 11	0	50	0	53
Ejemplo 6	0	0	25	51
Ejemplo 7	0	25	3,5	49

45 Otra manera de apreciar la estabilidad térmica es realizar un seguimiento de la evolución de la dureza Shore A del elastómero (característica medida según las condiciones de la norma DIN 53505) al final de un recocido de 36 horas a 250 °C. La tabla 5 agrupa los resultados obtenidos:

Tabla 5:

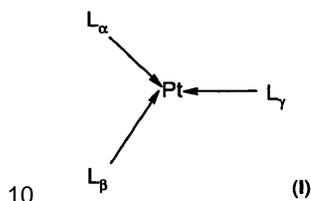
Ejemplos Ensayos	COMPUESTOS DE PLATINO			Aumento de la dureza en %
	Ninguno	Pt de Karstedt	Complejo de Pt-carbeno	
Control 10	0	25	0	33
Control 11	0	50	0	37
Ejemplo 5	0	0	25	26
Ejemplo 6	0	25	3,5	27

Los resultados presentados en las tablas 4 y 5 muestran el beneficio que se obtiene al usar el complejo de carbeneo del platino, tomado solo o en asociación con el platino de Karstedt.

REIVINDICACIONES

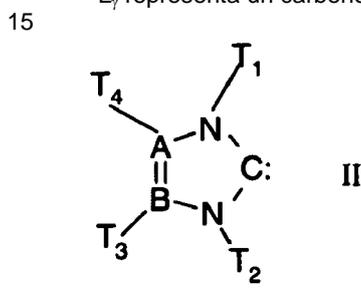
1. Uso de un aditivo estabilizante para mejorar la resistencia frente a la degradación de los elastómeros de siliconas bajo el efecto de temperaturas muy altas de 500 °C o más, obteniéndose dichos elastómeros de siliconas a partir de una composición de poliorganosiloxano C que reticula o bien a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos, o bien a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición en presencia de un catalizador metálico, siendo dicho aditivo estabilizante un compuesto elegido del grupo constituido por:

a) al menos un complejo de platino seleccionado de los productos de fórmula (I):



en la que:

\* L<sub>γ</sub> representa un carbeno de fórmula (II):



en la que:

20 ■ A y B representan independientemente C o N, entendiéndose que cuando A representa N, entonces T<sub>4</sub> no representa nada y cuando B representa N, entonces T<sub>3</sub> no representa nada;

25 ■ T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; alqueniilo; alquinilo; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo; o bien

■ T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> pueden formar juntos y con A y B cuando éstos representan cada uno un átomo de carbono, un arilo;

30 ■ T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> representan independientemente un grupo alquilo; un grupo alquilo eventualmente sustituido con alquilo; un grupo alquilo perfluorado o eventualmente sustituido con un grupo perfluoroalquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; alqueniilo; alquinilo; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo; o bien

35 ■ T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> representan independientemente un radical monovalente de la siguiente fórmula (V):



en la que:

40 ▲ V<sub>1</sub> es un radical divalente hidrocarbonado,

▲ V<sub>2</sub> es un radical monovalente elegido del grupo de los siguientes sustituyentes:

◆ alcoxilo, -OR<sup>o</sup> correspondiendo R<sup>o</sup> a alquilo, arilo,

45 ◆ amina, N(R<sup>o</sup>)<sub>2</sub> correspondiendo R<sup>o</sup> a hidrógeno, alquilo, arilo,

■ T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> representan independientemente un radical monovalente de la siguiente fórmula (W):



en la que:

5 ▲  $W_1$  es un radical divalente hidrocarbonado,

▲  $\omega$  representa:



10 correspondiendo  $R^1$  a H o alquilo

o

15  $-C\equiv C-$

▲  $W_2$  es un radical monovalente elegido del grupo de los siguientes sustituyentes:

◆  $R_2 =$  alquilo, H;

20 ◆ Si-alquilo o Si-alcoxilo,

◆ cetona,

25 ◆ carboxilo,

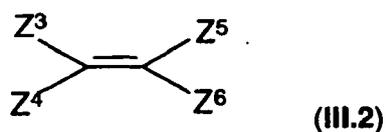
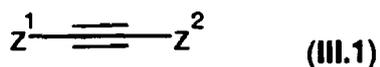
◆ amida,

30 ◆ acilo,

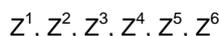
■ o bien incluso los sustituyentes  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  y  $T_4$  pueden formar dos a dos, cuando están situados en dos vértices adyacentes en la fórmula (II), una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada;

\*  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  son ligandos idénticos o diferentes entre sí y

35 ■ representan cada uno:



40 en estas fórmulas (III.1) y (III.2):



45 ▲ representan independientemente cada uno:

f. hidrógeno,

50 g. un halógeno,

h. un ciano,

55 i. un grupo hidrocarbonado electroattractor saturado o no saturado,

j. pudiendo dos  $Z^{1a6}$  vecinales formar juntos un ciclo electroattractor diferente del carbeno  $L_\gamma$  de fórmula (II) y que comprende eventualmente heteroátomos (preferiblemente O, N, S);

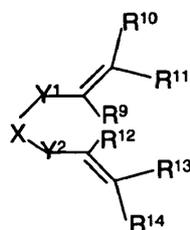
▲ o los sustituyentes  $Z^1$  y  $Z^2$  forman juntos, en (III.1), un radical monovalente alqueno que comprende al menos un

resto electrotractor;

▲ o bien incluso de  $Z^3$  a  $Z^6$  forman dos a dos, en (III.2), un radical monovalente alqueniilo que comprende al menos un resto electrotractor;

5

■ o forman juntos el ligando  $L_5$  de fórmula (IV):



(IV)

10 en la que:

▲  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente uno del otro  $CR_aR_b$  o  $SiR_cR_d$ ;

▲ X representa O,  $NR_e$  o  $CR_fR_g$ ;

15

▲  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , idénticos o diferentes, se eligen de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo eventualmente sustituido con alquilo;

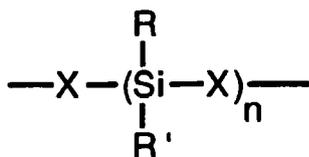
20

▲  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_e$  se eligen independientemente de un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; acilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; y arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo;

25

▲  $R_c$  y  $R_d$  se eligen independientemente de alquilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; y arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo; o bien

▲ cuando  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente  $SiR_cR_d$ , dos grupos  $R_c$  unidos a dos átomos de silicio distintos forman juntos una cadena de fórmula:



30

en la que n es un entero de 1 a 5; X es tal como se definió anteriormente; R y  $R'$ , idénticos o diferentes, adoptan uno cualquiera de los significados facilitados anteriormente para  $R_c$  o  $R_d$ ; o bien

35

cuando  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente  $SiR_cR_d$ , dos grupos  $R_c$  unidos a átomos de silicio distintos forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada, formando los dos grupos  $R_c$  junto con dichos átomos de silicio y X un ciclo de 6 a 10 miembros; o bien

40

▲ cuando  $Y_1$  e  $Y_2$  representan independientemente  $CR_aR_b$ , dos grupos  $R_a$  unidos a átomos de carbono distintos forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada, los dos grupos  $R_a$  junto con los átomos de carbono que los portan y X forman un ciclo de 6 a 10 miembros; y

45

▲  $R_f$  y  $R_g$  representan independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo; acilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo; cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo; arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo; un átomo de halógeno; un grupo alqueniilo; un grupo alquiniilo; o un grupo  $SiG_1G_2G_3$  en el que  $G_1$ ,  $G_2$  y  $G_3$  son independientemente uno del otro alquilo; alcoxilo; arilo eventualmente sustituido con alquilo o alcoxilo; o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con alquilo o alcoxilo, y

50

b) una asociación de a) con al menos otro complejo de platino seleccionado de los complejos: de platino con grado de oxidación cero, de platino con grado de oxidación +2 o de platino con grado de oxidación +4.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque en los ligandos de carbeno de fórmula (II):

► T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> representan un átomo de hidrógeno o forman juntos un fenilo,

5 ► y/o T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>), o alilo (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) o metalilo (-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>) o propargilo (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C≡CH)

o -(CH<sub>2</sub>)<sub>γ=1 a 3</sub>-C≡C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

10 o -(CH<sub>2</sub>)<sub>γ=1 a 3</sub>-C≡C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

o -(CH<sub>2</sub>)<sub>γ=1 a 4</sub>-amina

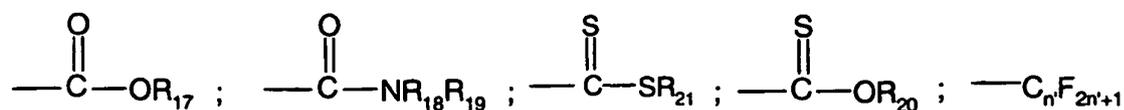
o -(CH<sub>2</sub>)<sub>γ=1 a 4</sub>-alcoxilo;

15

y/o A y B representan los dos un átomo de carbono.

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en las fórmulas (III.1) y (III.2), los restos electroattractores se eligen del grupo que comprende:

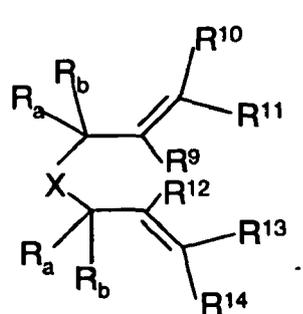
20



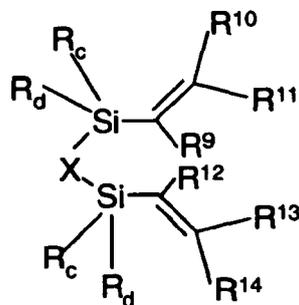
en los que: R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> son un alquilo, un alqueno, un alquino o un trialkilsililo sustituido o no, y n' está comprendido entre 1 y 50.

25

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque L<sub>α</sub> y L<sub>β</sub> forman juntos un ligando L<sub>δ</sub> de fórmula (IV) en la que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan, o bien los dos CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, o bien los dos SiR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, de tal manera que dichos complejos tienen, o bien para la fórmula (IV.1), o bien para la fórmula (IV.2):



(IV.1)



(IV.2)

30

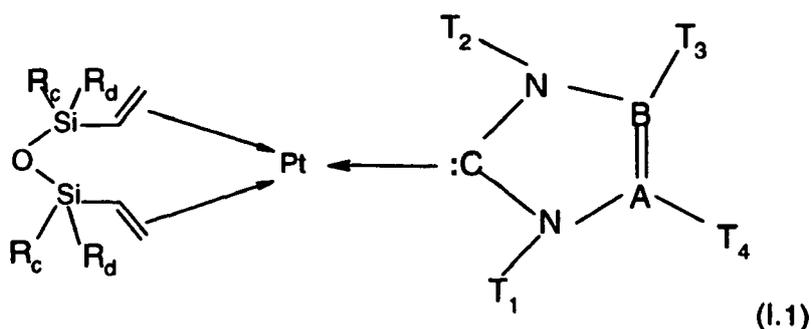
en las que:

los dos Ra, los dos Rb, los dos Rc y los dos Rd son idénticos entre sí,

35

y R<sup>9</sup> = R<sup>12</sup>; R<sup>10</sup> = R<sup>14</sup>; y R<sup>11</sup> = R<sup>13</sup>.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los complejos de platino (a) son los complejos metálicos de la siguiente fórmula (I.1):



en la que:

5 T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> son idénticos y son tal como se definieron anteriormente,

T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> son tal como se definieron anteriormente,

R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> son tal como se definieron anteriormente.

10 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque b) es una asociación de a) con otro complejo de platino seleccionado de:

- el ácido hexacloroplatínico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y sus derivados,

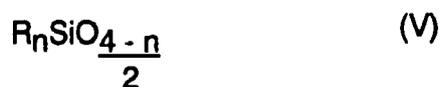
15 - los complejos de fórmula (PtCl<sub>2</sub>, olefina)<sub>2</sub>, representando la olefina del complejo concretamente etileno, propileno, butileno, ciclohexeno, estireno, y

20 - los complejos de platino y de organopolisiloxanos vinilados.

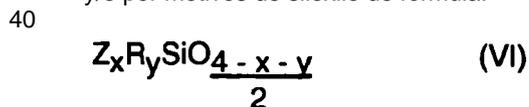
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de compuesto(s) particular(es) del platino [aditivo(s) estabilizante(s) (a) + eventualmente (b)], expresada en partes en peso de platino elemental con respecto al peso total del (o de los) constituyentes de poliorganosiloxano de las composiciones endurecibles C, se sitúa generalmente en el intervalo que va de 1 a 250 ppm.

25 8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos endurecibles C, presentadas en un único o en varios envases (mono o multicomponentes), encierran un constituyente principal formado por uno o varios constituyentes de poliorganosiloxano, un catalizador apropiado y eventualmente uno o varios compuestos tomados del grupo formado por, concretamente: cargas reforzantes o semirreforzantes o relleno o que sirven para adaptar la reología de las composiciones endurecibles y los aditivos auxiliares habitualmente usados en este campo de la técnica.

30 9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque los poliorganosiloxanos, constituyentes principales de las composiciones C previstas en el ámbito de la invención, están constituidos por motivos de siloxilo de fórmula general:



y/o por motivos de siloxilo de fórmula:



fórmulas en las que los diversos símbolos tienen el siguiente significado:

45 - los símbolos R, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo de naturaleza hidrocarbonada no hidrolizable, pudiendo este radical ser:

❖ un radical alquilo, halogenoalquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y que comprende de 1 a 6 átomos de cloro y/o de flúor,

❖ radicales cicloalquilo y halogenocicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor,

5 ❖ radicales arilo, alquilarilo y halogenoarilo que tienen de 6 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor,

❖ radicales cianoalquilo que tienen de 3 a 4 átomos de carbono;

10 - los símbolos Z, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alqueno  $C_2-C_6$ ;

- n = un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

- x = un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

15 - y = un número entero igual a 0, 1 ó 2;

- la suma x + y se sitúa en el intervalo que va de 1 a 3.

20 10. Uso según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos C son, monocomponentes o bicomponentes, denominándose las que reticulan a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición, RTV, que comprenden:

25 (a) 100 partes en peso de al menos un polidiorganosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales que presentan por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo y fenilo, siendo al menos el 60 % molar de estos otros radicales, radicales metilo, y que presenta una viscosidad media que va de 200 a 5.000 mPa·s a 25 °C;

30 (b) al menos un poliorganohidrogenosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales o cíclicos que presentan por molécula en media al menos 2 átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio diferentes y cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo y fenilo, siendo al menos el 60 % molar de estos radicales, radicales metilo, y que presenta una viscosidad que va de 5 a 1.000 mPa·s a 25 °C, usándose el reactivo (b) en una cantidad tal que la razón molar de las funciones hidruro de (b) con respecto a los grupos vinilo de (a) está comprendida entre 1,0 y 10;

35 (c) una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de platino;

40 (d) de 0 a 120 parte(s) en peso de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso del conjunto de los poliorganosiloxanos (a) + (b).

45 11. Uso según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos C son, monocomponentes o bicomponentes, las que reticulan con calor mediante reacciones de poliadición, denominadas composiciones LSR, respondiendo estas composiciones a las definiciones facilitadas anteriormente en la reivindicación 10 en cuanto a las composiciones preferidas denominadas RTV, salvo en lo que se refiere a la viscosidad del reactivo de polidiorganosiloxano vinilado (a) que esta vez es superior a 1.000 mPa·s.

50 12. Uso según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos C son, monocomponentes o bicomponentes, denominándose las que reticulan con calor mediante reacciones de poliadición, composiciones EVC de poliadición, que comprenden:

55 (a') 100 partes en peso de al menos una goma de polidiorganosiloxano que es un homopolímero o copolímero lineal que presenta por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos otros radicales, radicales metilo, y presentando dicha goma una viscosidad superior a 300.000 mPa·s a 25 °C;

60 (b') al menos un poliorganohidrogenosiloxano elegido de los homopolímeros y los copolímeros lineales, cíclicos o reticulados que presentan por molécula al menos 3 átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio diferentes y cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos radicales, radicales metilo, y que presenta una viscosidad que va de 5 a 1.000 mPa·s a 25 °C, usándose el reactivo (b') en una cantidad tal que la razón molar de las funciones hidruro de (b') con respecto a los grupos vinilo de (a') está comprendida entre 0,4 y 10;

65 (c') una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de platino;

(d') de 0,5 a 120 parte(s) en peso de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso del conjunto de los

poliorganosiloxanos (a') + (b').

13. Uso según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos C son, monocomponentes, las denominadas EVC, que comprenden:

5 (a'') 100 partes en peso de al menos una goma de polidiorganosiloxano que es un homopolímero o un copolímero lineal que presenta por molécula al menos 2 grupos vinilo unidos a átomos de silicio diferentes, situados en la cadena y/o en extremos de cadena, cuyos otros radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se eligen de los radicales metilo, etilo, fenilo, siendo al menos el 60 % molar de esos otros radicales, radicales metilo, y presentando  
10 dicha goma una viscosidad de al menos 300.000 mPa·s a 25 °C;

(b'') de 0,1 a 7 partes en peso de un peróxido orgánico;

(c'') de 0,5 a 120 partes en peso de carga(s) sílicea(s) para 100 partes en peso de goma (a'').

15 14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque las composiciones de poliorganosiloxanos C contienen además uno o varios aditivos auxiliares (e) tales como: al menos un producto denominado "antiestructura" (e1); y/o al menos una resina de polisiloxano (e2); y/o al menos un agente a base de una sal, de un hidróxido o de un óxido metálico (e3); y/o al menos un pigmento (e4) para fabricar artículos de color;  
20 y/o al menos un compuesto a base de boro (e5); y/o al menos una carga (e6) de tipo fundente y/o de tipo lamelar que puede(n) estar asociado(s) o no con una o varias especies minerales apropiadas con el fin de originar en el caso de un incendio la formación de una sustancia cenizosa aislante; y/o al menos un agente de adherencia (e7); y/o al menos un retardador de reticulación (e8) en el caso de las composiciones de siliconas C que reticulan mediante reacciones de poliadición denominadas RTV, LCR o EVC de poliadición.