

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 896**

51 Int. Cl.:
C08L 83/04 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06749050 .8**
96 Fecha de presentación: **03.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1866377**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Composiciones de organosiloxano**

30 Prioridad:
06.04.2005 GB 0506939
06.08.2005 GB 0516239

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2012

73 Titular/es:
Dow Corning Corporation
Midland, Michigan 48611, US

72 Inventor/es:
MATON, Isabelle;
LAVINARO, Giuseppina;
WILLIEME, Jean;
DETEMMERMAN, Tommy;
DRAKE, Robert y
JENSEN, Jary

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 387 896 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de organosiloxano

Esta invención se refiere a composiciones sellantes que comprenden polímeros de alto peso molecular que contienen silicio que tienen grupos terminales condensables, que se han polimerizado en presencia de un extensor y/o plastificante.

Las propiedades reológicas de los polímeros no curados son función principalmente de sus viscosidades. En general cuanto menor es la viscosidad de un polímero, mayor es la velocidad de extrusión de las composiciones no curadas que contienen el polímero. La viscosidad de un polímero no curado está directamente relacionada con el peso molecular del polímero y la longitud de la cadena de polímero, normalmente definida como el grado de polimerización (dp). La viscosidad del polímero no curado también tiene una influencia importante en varias de las propiedades físicas de las composiciones que incorporan el polímero tales como, por ejemplo, composiciones sellantes, cuando dichas composiciones posteriormente se curan.

Las composiciones de organosiloxano que curan en sólidos elastómeros son bien conocidas y dichas composiciones se pueden producir para curar a temperatura ambiente en presencia de humedad o con aplicación de calor. Típicamente las composiciones que curan a temperatura ambiente en presencia de humedad se obtienen mezclando un polímero basado en polidiorganosiloxano que tiene grupos terminales reactivos, con un agente de reticulación basado en silano (o siloxano) adecuado, en presencia de una o más cargas y un catalizador de curado. Estas composiciones típicamente se preparan en forma de composiciones de una parte curables por exposición a la humedad atmosférica a temperatura ambiente, o composiciones de dos partes curables tras mezclado a temperatura y presión ambientes.

Una aplicación importante de las composiciones curables descritas antes es su uso como sellantes. En el uso como sellantes, es importante que la composición tenga una mezcla de propiedades que la haga capaz de ser aplicada como una pasta en una junta entre superficies de sustratos donde se puede trabajar, antes del curado, para proporcionar una masa de superficie lisa que permanecerá en la posición en la que se ha distribuido hasta que haya curado para dar un cuerpo elastómero adherente en las superficies de sustrato adyacentes. Las composiciones sellantes típicamente están diseñadas para curar suficientemente rápido para proporcionar un sellado del sonido en varias horas, pero a una velocidad que permita maquinar el material aplicado en una configuración deseada poco después de la aplicación. El sellante curado resultante en general se formula para tener una resistencia y elasticidad adecuadas para la junta particular en cuestión.

A menudo se requiere la introducción de una carga inorgánica en una composición elastomérica que contiene un polímero que contiene organopolisiloxano, para obtener propiedades útiles de desgarre, durómetro, elongación y módulo al 100% de elongación. Las propiedades reológicas de un elastómero no curado dependen de las propiedades de la carga (cuando está presente una carga en la composición) tales como la concentración y estructura de la carga y el grado de interacción del polímero-carga, así como de la viscosidad del polímero. En general, cuando menor es la viscosidad de la composición que contiene el organopolisiloxano no curado, que opcionalmente contiene carga, mayor es la velocidad de extrusión de la composición no curada. Como resultado, las aplicaciones que requieren velocidades de extrusión altas tales como sellantes no curados, que cuando se usan se destruyen, en general, de forma manual usando una pistola de sellante o similar, típicamente es necesario que tengan una viscosidad relativamente baja (p. ej., <math><100.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}</math> a 25°C) para asegurar velocidades de extrusión de la composición adecuadas para los usos finales manuales.

Las propiedades físicas de la composición curada resultante afectada incluyen la elongación y el módulo al 100% de elongación, las cuales son ambas particularmente importantes para los sellantes usados, por ejemplo, en juntas de dilatación en la construcción y en industrias de transporte, en los que la necesidad de sellantes con módulo bajo y elongación alta es esencial.

Así pues, aunque se sabe que el aumento del peso molecular de un polímero mejoraría algunas propiedades físicas de un sellante, típicamente la viscosidad máxima usada en las formulaciones actuales en la práctica no es mayor de aproximadamente 150.000 mPa.s a 25°C. Aunque se han discutido en la técnica anterior polímeros que tienen viscosidades de hasta 1.000.000 mPa.s a 25°C, el uso de polímeros que tienen dichas viscosidades ha sido difícil de manejar. Así pues, aunque se sabe que el aumento del peso molecular del polímero mejoraría algunas propiedades del sellante, típicamente la viscosidad máxima usada en las formulaciones actuales en la práctica no es mayor de aproximadamente 150.000 mPa.s a 25°C.

Un método que se ha usado para aumentar el peso molecular del polímero mientras se mantienen velocidades de extrusión suficientemente bajas para permitir extruir la composición de forma manual, p. ej., con pistola de sellante o similar, es proporcionar extensores de cadena en la composición no curada. El extensor de cadena se mezcla con un polímero previamente preparado y todos los demás ingredientes de la composición y la composición se almacenan en forma estanca al aire. Tras la exposición a humedad, el peso molecular del polímero aumenta porque el extensor de cadena elegido se selecciona porque se sabe que reacciona a una velocidad más rápida con los grupos terminales del polímero que el reticulador proporcionado en la composición. Los ejemplos de dichos métodos

se describen en los documentos US 6833407, US 4020044, US 2004/0122199 y US 5300612.

Los documentos US 4824891 A (LAURENT ET AL) 25 de abril de 1989 (25-04-1989), US 4655767 A (WOODARD ET AL) 7 de abril de 1987 (07-04-1987) y WO 02/062893 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 15 de agosto de 2002 (15-08-2002) describen todas las composiciones de polisiloxano curables con humedad, pero no mencionan un diluyente reactivo.

Se ha convertido en una práctica común en la formulación de composiciones basadas en silicona usadas como sellantes de curado a temperatura ambiente, incluir aditivos que sirven para "extender" y/o "plastificar" la composición sellante de silicona mediante la mezcla del o de cada uno de los compuestos extensores (en lo sucesivo denominado un "extensor") y/o compuesto plastificante (en lo sucesivo denominado un "plastificante") con el polímero previamente preparado y otros ingredientes de la composición.

Un extrusor (a veces denominado un ayudante de procesamiento o plastificante secundario) se usa para diluir la composición sellante y básicamente hacer el sellante más competitivo económicamente sin afectar sustancialmente de forma negativa a las propiedades de la formulación sellante. La introducción de uno o más extensores en una composición sellante de silicona no sólo reduce el coste total del producto sino que también puede afectar a las propiedades de los sellantes de silicona no curados y/o curados resultantes. La adición de extensores puede, en cierta medida, afectar positivamente a la reología, propiedades de adherencia y transparencia de un sellante de silicona y puede producir un aumento de la elongación en la rotura y una reducción de la dureza del producto curado, y ambos pueden potenciar significativamente la duración del sellante curado con la condición de que el extensor no se pierda del sellante curado, por ejemplo, por evaporación o exudación.

Un plastificante (llamado también un plastificante primario) se añade a una composición de polímero para proporcionar propiedades en el producto final basado en polímero para aumentar la flexibilidad y la tenacidad de la composición de polímero final. Esto se logra en general mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición de polímero curada potenciando de esta forma en general, en el caso de sellantes por ejemplo, la elasticidad del sellante la cual a su vez permite capacidades de movimiento en una junta formada por un sellante de silicona con una disminución significativa de la probabilidad de fractura de la unión formada entre el sellante y el sustrato cuando se aplica un sellante a la misma y se cura. Los plastificantes típicamente se usan también para reducir el módulo de la formulación de sellante. Los plastificantes pueden reducir el coste unitario total de un sellante, pero éste no es su uso pretendido principal y de hecho algunos plastificantes son caros y podrían aumentar el coste unitario de una formulación de sellante en la que se usen. En general, los plastificantes tienden a ser menos volátiles que los extensores y típicamente se introducen en la composición de polímero en forma de líquidos o de sólidos de bajo punto de fusión (que se convierten en líquidos miscibles durante el procesamiento). Típicamente, para composiciones basadas en silicona, los plastificantes son siloxanos de cadena corta no reactivos tales como polidimetilsiloxano que tiene grupos triorganosiloxi terminales, en los que los sustituyentes orgánicos son, por ejemplo, metilo, vinilo o fenilo o combinaciones de estos tres grupos. Dichos polidimetilsiloxanos normalmente tienen una viscosidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 100.000 mPa.s. Se pueden usar adicionalmente plastificantes orgánicos compatibles, y los ejemplos incluyen ftalatos de dialquilo en los que el grupo alquilo puede ser lineal y/o ramificado y contiene de 6 a 20 átomos de carbono, tales como dioctilo, dihexilo, dinonilo, didecilo, dialanilo y otros ftalatos; ésteres de adipato, azelato, oleato y sebazato, polioles tales como etilenglicol y sus derivados, fosfatos orgánicos tales como fosfato de tricresilo y/o fosfatos de trifenilo, aceite de ricino, aceite de tung, ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos.

Típicamente, los plastificantes son más compatibles con composiciones de polímeros que los extensores y tienden a ser significativamente menos volátiles, y como tal es significativamente más probable que permanezcan en niveles altos dentro de la matriz de polímero después del curado.

Es necesario que los extensores sean tanto suficientemente compatibles con el resto de la composición como tan no volátiles como sea posible a la temperatura a la que el sellante curado resultante se va a mantener (p. ej., temperatura ambiente). Sin embargo, se ha encontrado que aunque algunos extensores propuestos son eficaces durante el almacenamiento, en el momento de la aplicación del sellante y al menos durante un tiempo después, tienen varios problemas bien conocidos relacionados con su uso. Estos incluyen:

(i) Estabilidad UV - la decoloración de los sellantes curados que contienen extensores tras la exposición prolongada a la luz UV;

(ii) Compatibilidad pobre con la composición de polímero (p. ej. una composición de sellante) que conduce a la exudación del mismo del sellante a lo largo del tiempo lo cual afecta negativamente a las propiedades físicas y estéticas y a la duración del producto curado, p. ej. sellante; y

(iii) Tinción de los sustratos de alrededor sobre los que los extensores exudan de la composición.

Como se ha mencionado previamente, el procedimiento usado en la industria, para introducir extensores y/o plastificantes en una composición de polímero tal como una composición sellante, consiste simplemente en mezclar todos los ingredientes previamente preparados, p. ej. el polímero, reticulador, catalizador, carga y el o cada uno de los extensores y/o plastificantes juntos en cantidades y en órdenes de adición adecuados. La compatibilidad de los

extensores orgánicos y/o plastificantes con los otros ingredientes en una composición de polímero basada en silicona, es un problema significativamente mayor que con respecto a los polímeros basados en compuestos orgánicos, los polímeros de silicona en los que se introducen los extensores y/o plastificantes tienden a ser polímeros altamente viscosos, y al estar basada la naturaleza química del polímero en silicona a diferencia de los basados en compuestos orgánicos, pueden tener efectos significativos en la compatibilidad. El nivel de compatibilidad determina eficazmente la cantidad de extensor y/o plastificante que se pueden introducir en una composición de polímero. Típicamente, esto da como resultado la introducción de cantidades significativamente menores, en particular, de extensores en la composición, de lo que puede ser deseable, porque el extensor no se mezclará físicamente suficientemente bien en la composición de polímero, en particular con el polímero previamente formado que normalmente es el componente mayoritario, aparte de la carga, en la composición. El problema de compatibilidad de los plastificantes y extensores en las composiciones de polímeros de silicona se conoce en la industria desde la introducción de extensores orgánicos, el cual, en la medida en que los autores de la invención son conscientes, hasta la presente invención no se había abordado de otra forma que proponiendo un número incluso mayor de extensores basados en compuestos orgánicos.

El documento DE3342026 describe un procedimiento que implica la mezcla física de una parte del polímero de organosilicona previamente formado junto con algo o todo el plastificante. La mezcla física del polímero y el plastificante se ilustra en los ejemplos usando un alfa-omega-dihidroxipolidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de solamente aproximadamente 80.000 mPa.s a 20°C, evitando de esta forma los problemas que los autores de la presente invención han abordado, y que se encontrarían usando dicho procedimiento de mezcla física para polímeros de alta viscosidad, en el que dicho procedimiento de mezcla implicaría un equipamiento de mezcla muy caro durante periodos de tiempo largos para obtener cualquier cosa como una mezcla adecuada haciendo que dicho procedimiento sea económicamente inviable y lo más probable es que no proporcione una mezcla adecuada.

Históricamente, se usaron originalmente silxanos no reactivos tales como polidiorganosiloxanos terminados en trialkilsililo (por ejemplo, polidimetilsiloxano terminado en trimetilsililo (PDMS)) como extensores y/o plastificantes en sellantes basados en silicona, porque eran químicamente similares y tenían una compatibilidad excelente.

Se ha propuesto una amplia variedad de compuestos orgánicos y composiciones para usar como extensores para reducir el coste de las composiciones sellantes de silicona. Estos materiales en general se clasifican en dos grupos como extensores de alta volatilidad y extensores de baja volatilidad.

Las composiciones que contienen extensores de alta volatilidad pueden contener, p. ej. tolueno o xileno. La alta volatilidad de estos compuestos produce una serie de desventajas en las formulaciones de sellantes, que incluyen la alta contracción (pérdida de volumen alta debido a la evaporación del disolvente), inflamabilidad, COV (compuestos orgánicos volátiles), etiquetaje de componente tóxico, problemas de salud y seguridad, etc.

Los extensores de baja volatilidad (a veces denominados extensores de mayor peso molecular) se seleccionan con la intención de que tengan una buena compatibilidad con los polímeros en las composiciones sellantes. Estos extensores de mayor peso molecular pueden sustituir completa o parcialmente el plastificante de PDMS en la formulación.

Los poliisobutilenos de bajo peso molecular (PIB) se proponen como extensores en los documentos DE 2364856 y DE 3217516, sin embargo, debido a la compatibilidad limitada, la cantidad máxima de extensor PIB que se puede añadir a una formulación de sellante de acetoxisilicona típicamente está en el intervalo de 25-30% (en peso). Un nivel de adición mayor hace que el extensor exude a la superficie y hace que la superficie del sellante curado sea pegajosa. Se describen ésteres de fosfato como potenciales extensores en los documentos DE 2802170 y DE 2653499.

También se han propuesto como extensores fracciones de aceite mineral (p. ej., isoparafinas) y polialquilbencenos tales como alquilatos pesados (materiales aromáticos alquilados que permanecen después de la destilación del aceite en una refinería). En las siguientes publicaciones se describen estos y otros compuestos orgánicos y mezclas propuestos como materiales extensores para composiciones sellantes de silicona.

El documento GB2041955 describe el uso de dodecibenceno y otros alquilarenos como extensores orgánicos. El documento GB2012789 describe el uso de trioctilfosfato para la sustitución parcial del PDMS. Los documentos DE3342026 y DE3342027 describen el uso de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos como extensores. El documento EP0043501 propone el uso de entre 0,2 y 15% en peso de la composición sellante de hidrocarburos parafínicos ramificados y/o cíclicos tales como ciclohexano, isohexano e isooctadecano. El documento EP0801101 describe el uso de una mezcla de aceites parafínicos (peso molecular >180) en combinación con uno o más compuestos alquil-aromáticos. El documento EP0842974 describe el uso de alquilociclohexanos (peso molecular > 220). Los documentos WO99/66012 y WO00/27910 describen composiciones de silicona resistentes al aceite que contienen uno o más polímeros y aceites líquidos alifáticos, aceites orgánicos derivados del petróleo, alquifosfatos, polialquilenglicol, poli(óxidos de propileno), alquifenol hidroxietilado, dialquilditiofosfonato, poli(isobutilenos), poli(olefinas) y mezclas de los mismos como extensores.

En los últimos años, la industria ha usado cada vez más hidrocarburos parafínicos como extensores. El documento

EP0885921 describe el uso de mezclas de hidrocarburos parafínicos que contienen de 60 a 80% de hidrocarburos parafínicos y de 20 a 40% de nafténicos y un máximo de 1% de átomos de carbono aromáticos. El documento EP0807667 parece que describe un extensor similar que comprende total o parcialmente un aceite de parafina que comprende 36-40% de aceites de parafina cíclicos y 58 a 64% de aceites de parafina no cíclicos. El documento WO99/65979 describe una composición sellante resistente a aceite que comprende un plastificante que puede incluir aceites parafínicos o nafténicos y mezclas de los mismos entre otros plastificantes. El documento EP1481038 describe el uso de un fluido hidrocarburo que contiene más de 60% en peso de hidrocarburos nafténicos, al menos 20% en peso de nafténicos policíclicos y un punto de ebullición según la norma ASTM D-86 de 235 a 400°C. El documento EP1252252 describe el uso de un extensor que comprende un fluido hidrocarburo que tiene más de 40 partes en peso de hidrocarburos parafínicos cíclicos y menos de 60 partes en peso de hidrocarburos parafínicos monocíclicos, basado en 100 partes en peso de hidrocarburos. El documento EP1368426 describe una composición sellante para usar con pinturas alquídicas que contienen un "extensor" hidrocarburo parafínico líquido que preferiblemente contiene más de 40% en peso de parafinas cíclicas.

Como se ha mencionado antes, un problema fundamental con el uso de materiales extensores es su falta de compatibilidad con componentes en la composición sellante de silicona sin curar, que típicamente produce la separación de fases durante el almacenamiento y la exudación del sellante curado a lo largo de todo el intervalo de temperaturas de interés. Se encuentra habitualmente que, después del curado, los sellantes extendidos exudan el extensor dando como resultado una reducción significativa de la duración del sellante curado, una característica particularmente frecuente con los extensores que tienen puntos de ebullición bajos, p. ej. <100°C. Aunque es en el interés del fabricante incorporar una carga alta de extensor en sus composiciones sellantes, el mezclado físico del material extensor con los otros ingredientes como se indica en todos los documentos anteriores, es impedido por la falta de compatibilidad, en particular con respecto a los polímeros de alta viscosidad en los que las propiedades viscosas del componente polimérico son una barrera física para la incorporación de grandes volúmenes de extensor en las composiciones sellantes. Por lo tanto, en general se encuentra que la cantidad de extensor que se puede incorporar en la composición sellante, típicamente es entre 20 y 40% en peso dependiendo del extensor o combinación de extensores usados.

Aunque muchos de los extensores orgánicos propuestos antes tienen potencial, en general tienen todos problemas, mientras que, por ejemplo, los extensores de alquilbenceno parece que tienen una combinación adecuada de propiedades, es decir, altos puntos de ebullición, excelente compatibilidad con la matriz de polímero de polidiorganosiloxano (que produce sellantes de silicona curados de transparencia buena a excelente), bajo impacto medioambiental, presión de vapor baja (y por lo tanto contracción baja), efecto positivo en las propiedades reológicas (ensartamiento reducido). Sin embargo, cuando se exponen a la intemperie artificial o natural, los sellantes extendidos con alquilbenceno tienden a amarillear bastante rápido. Después de exposición prolongada a la intemperie, estos sellantes extendidos continúan amarilleando, y también pierden su transparencia. Este problema no ocurre con otros extensores, tales como ésteres de fosfato o poliisobutileno.

Además, aunque el uso de polímeros con grados muy altos de polimerización en formulaciones de siloxano, puede dar como resultado varias propiedades ventajosas tales como una alta elasticidad, la viscosidad de dichos polímeros en general es tan alta (es decir, gomas de silicona) que se convierten en totalmente inmanejables con respecto a la entremezcla con otros ingredientes, tales como cargas, reticuladores, extensores y/o plastificantes, o requieren mezcladores de muy alta cizalladura que son caros para operar y seguramente no podrán proporcionar una dispersión uniforme de los constituyentes de la composición (en particular la carga y extensor y/o el plastificante) en el polímero. Por lo tanto, desde hace tiempo la industria tiene la necesidad de desarrollar un procedimiento para la introducción fácil de polímeros basados en silicona de grados de polimerización muy altos en composiciones, a la vez que se evita la necesidad de equipamiento muy costoso.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición curable por humedad capaz de curar en un cuerpo elastómero, que comprende:

(a) un polímero diluido que comprende

(i) un polímero que contiene silicona de fórmula



en la que X y X¹ se seleccionan independientemente de grupos sililo que contienen uno o más sustituyentes condensables por grupo, y A es una cadena polimérica que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 132.000; y un grado de polimerización de al menos 1800.

(ii) un extensor y/o plastificante orgánico

cuyo polímero diluido se obtiene por polimerización en presencia de dicho extensor y/o plastificante orgánico

(b) un agente de reticulación adecuado que comprende al menos dos grupos que pueden reaccionar con los grupos condensables en el polímero diluido,

- (c) un catalizador de condensación adecuado y opcionalmente
- (e) una o más cargas.

En aras de la clarificación, el término “monómero” y derivados del mismo se usan en la presente memoria para indicar un material de partida monómero u oligómero implicado en un procedimiento de polimerización.

- 5 Preferiblemente, cada extensor y/o plastificante es miscible o al menos sustancialmente miscible con los materiales de partida monómeros con los que se mezclan inicialmente, y más en particular tanto con los productos de reacción de polimerización intermedios como con el producto de polimerización final. La expresión “extensores y/o plastificantes sustancialmente miscibles” se pretende que incluya extensores y/o plastificantes que son completamente miscibles o lo son en gran medida con el o los monómeros y/o la mezcla de reacción durante la polimerización y por lo tanto pueden incluir sólidos de bajo punto de fusión que se convierten en líquidos miscibles en una mezcla de reacción durante la polimerización.

10 Un polímero que contiene organosiloxano, se pretende que signifique un polímero que comprende múltiples grupos organopolisiloxano por molécula y se pretende que incluya un polímero que contiene sustancialmente solo grupos organopolisiloxano en la cadena de polímero o polímeros en los que la cadena principal contiene tanto grupos organopolisiloxano como, por ejemplo, grupos poliméricos orgánicos en la cadena.

15 El polímero diluido comprende un componente de polímero que de acuerdo con la presente invención es un polímero que contiene silicio que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 132.000, determinado siguiendo la norma ASTM D5296-05 y calculado como equivalentes de peso molecular de poliestireno, y un grado de polimerización de al menos 1800. Para los polímeros de organopolisiloxano un valor de M_n de 132.000 equivale a un peso molecular medio ponderado (M_w) de 198.000, y típicamente tendría una viscosidad mayor que 1.000.000 mPa.s a 25°C.

20 Preferiblemente, el polímero que contiene silicio es un polímero que contiene organosiloxano, que preferiblemente tiene la siguiente fórmula general



25 en la que X^1 y X^2 son grupos condensables que contienen silicio adecuados y A es una cadena polimérica de siloxano, una cadena polimérica orgánica, una cadena copolimérica de siloxano o una cadena copolimérica de bloques de siloxano/orgánicos.

30 Cada grupo X^1 o X^2 contiene un sustituyente condensable adecuado que se selecciona para que reaccione con el reticulador elegido mediante una reacción de condensación. Para evitar dudas, la condensación es una reacción entre reaccionantes que da como resultado la eliminación de subproducto(s) de bajo peso molecular, tales como agua, amoniaco o metanol, etc.

35 El tipo de reacción contemplado entre los grupos terminales condensables del polímero y el reticulador, lo más preferiblemente está ligada en general a la interacción de compuestos que tienen grupos terminales hidroxilo y/o hidrolizables, que pueden interaccionar con la liberación, p. ej., de agua o metanol, o similar. Sin embargo, la siguiente lista indica otras interacciones que se pueden considerar para el procedimiento de curado de la composición, de acuerdo con la presente invención:

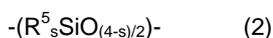
- 1) la condensación de grupos organohalogenosililo con grupos organoalcoxisililo,
- 2) la condensación de grupos organohalogenosililo con grupos organoaciloxisililo,
- 3) la condensación de grupos organohalogenosililo con grupos organosilanoles,
- 40 4) la condensación de grupos organohalogenosililo con silanolatos,
- 5) la condensación de grupos organohidrosililo con grupos organosilanol,
- 6) la condensación de grupos organoalcoxisililo con grupos organoaciloxisililo,
- 7) la condensación de grupos organoalcoxisililo con grupos organosilanol,
- 8) la condensación de grupos organoaminosililo con grupos organosilanol,
- 45 9) la condensación de grupos organoaciloxisililo con grupos silanolato,
- 10) la condensación de grupos organoaciloxisililo con organosilanoles,
- 11) la condensación de grupos organooximosililo con grupos organosilanol,
- 12) la condensación de grupos organenoxisililo con organosilanoles,

13) la condensación de un compuesto siloxano que comprende uno o más grupos funcionales hidrosilano con compuestos de siloxano que contienen al menos un grupo funcional alcoxisilano, generando subproductos hidrocarburo.

5 Sin embargo, preferiblemente X^1 o X^2 son grupos sililo que comprenden sustituyentes que terminan en hidroxilo o hidrolizables, tales como $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-(\text{R}^a)\text{Si}(\text{OH})_2$, $-(\text{R}^a)_2\text{SiOH}$, $-\text{R}^a\text{Si}(\text{OR}^b)_2$, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_3$, $-\text{R}^a_2\text{SiOR}^b$ o $-\text{R}^a_2\text{Si}-\text{R}^c-\text{SiR}^d_p(\text{OR}^b)_{3-p}$, en los que cada R^a representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y preferiblemente es metilo); cada grupo R^b y R^d es independientemente un grupo alquilo o alcoxi, en el que los grupos alquilo tienen adecuadamente hasta 6 átomos de carbono; R^c es un grupo hidrocarburo divalente que puede estar interrumpido con uno o más espaciadores siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 ó 2. Adecuadamente, X^1 y/o X^2 son grupos que son hidrolizables en presencia de humedad.

En una realización, una parte (hasta 20%) de los grupos X^2 pueden ser grupos trialkilsililo.

15 Los ejemplos de cadena polimérica A que contiene siloxano adecuada en la fórmula (1) son aquellas que comprenden una cadena de polidiorganosiloxano. Por lo tanto, el grupo A preferiblemente incluye unidades de siloxano de fórmula (2)



20 en la que cada R^s es independientemente un grupo orgánico tal como un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonoxi que tiene hasta 18 átomos de carbono y s tiene, como media, un valor de 1 a 3, preferiblemente de 1,8 a 2,2. Preferiblemente, R^s es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno, tales como cloro o flúor, y s es 0, 1 ó 2. Los ejemplos particulares de R^s incluyen grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, un grupo propilo sustituido con cloro o flúor, tal como 3,3,3- trifluorpropilo, clorofenilo, beta-(perfluorobutil)etilo o clorociclohexilo. Adecuadamente, al menos algunos y preferiblemente sustancialmente todos los grupos R^s son metilo.

25 La cadena polimérica A en el compuesto de fórmula (1) puede incluir cualquier cadena molecular de siloxano o siloxano/orgánica que proporcione el polímero resultante con una viscosidad (en ausencia de diluyentes de acuerdo con la presente invención de hasta al menos 20.000.000 mPa.s, a 25°C (es decir, un grupo de polimerización (dp) de hasta o incluso más de 200.000 unidades de fórmula (2)). En una realización preferida, la cadena polimérica A es una cadena molecular de organopolisiloxano lineal (es decir, $s = 2$) para todas las unidades de cadenas. Los materiales preferidos tienen cadenas de polidiorganosiloxano de acuerdo con la fórmula general (3)



35 en la que cada R^t es como se ha definido antes y preferiblemente es un grupo metilo y t tiene un valor de hasta 200.000. Los polímeros adecuados tienen viscosidades de hasta al menos 20.000.000 mPa.s a 25°C en ausencia de extensor(es), pero cuando se preparan en presencia del o de los extensores, las viscosidades en general son del orden de 1000 a 100.000 mPa.s a 25°C, debido a la presencia del o de los extensores en la matriz de polímero. Los polidiorganosiloxanos pueden ser homopolímeros o copolímeros. También son adecuadas las mezclas de diferentes polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales condensables.

40 Aunque la cadena polimérica A es preferiblemente exclusivamente una cadena de organopolisiloxano, la cadena polimérica A puede ser alternativamente una cadena copolimérica de bloques que comprende al menos un bloque de grupos siloxano del tipo representado en la fórmula (2) anterior y un componente orgánico que comprende cualquier cadena principal de polímero basado en compuesto orgánico adecuada, por ejemplo la cadena principal de polímero orgánico puede comprender, por ejemplo, poliestireno y/o poliestirenos sustituidos tales como poli(α -metilestireno), poli(vinilmetilestireno), poli(p-trimetilsililestireno) y poli(p-trimetilsilil- α -metilestireno). Otros componentes orgánicos que se pueden incorporar en la cadena polimérica A incluyen oligofenilenos terminados en acetileno, oligómeros de polisulfonas aromáticas terminados en vinilbenceno, poliésteres aromáticos, monómeros basados en poliéster aromático, polialquilenos, poliuretanos, poliésteres alifáticos, poliamidas alifáticas y poliamidas aromáticas y similares.

50 Sin embargo, quizás los bloques poliméricos basados en compuesto orgánico más preferidos en A son los bloques basados en polioxialquileno. Dichos bloques de polioxialquileno comprenden preferiblemente un polímero de oxialquileno predominantemente lineal de unidades recurrentes de oxialquileno, $(-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-)$ ilustrado por la fórmula promedio $(-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-)_y$ en la que n es un número entero de 2 a 4 incluidos, e y es un número entero que es al menos 4. El peso molecular medio numérico de cada bloque de polímero de polioxialquileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000. Además, las unidades de oxialquileno no son necesariamente idénticas a lo largo de todo el monómero de polioxialquileno, sino que pueden diferir de una unidad a otra. Un bloque de polioxialquileno, por ejemplo, puede estar compuesto de unidades de oxietileno $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)$; unidades de oxipropileno $(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)$; o unidades de oxibutileno $(-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-)$; o mezclas de los mismos.

Otros bloques de polioxialquileno pueden incluir, por ejemplo, unidades de la estructura:



en la que Pn es un grupo 1,4-fenileno, cada R^e son iguales o diferentes, y es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, cada R^f son iguales o diferentes, y es un grupo etileno o grupo propileno, cada R^g son iguales o diferentes, y es un átomo de hidrógeno o grupo metilo y cada uno de los subíndices p y q es un número entero positivo que está en el intervalo de 3 a 30. Alternativamente A puede comprender solamente una cadena polimérica basada en compuesto orgánico, en cuyo caso A puede comprender cualquiera de las cadenas poliméricas orgánicas discutidas antes con respecto a los copolímeros de bloques.

Se pueden usar cualesquiera extensores adecuados o combinación de extensores como el extensor en el polímero extendido.

10 Estos incluyen cada uno de los siguientes, solos o en combinación con otros de la lista:

polidialquilsiloxano terminado en trialquilsililo en el que los grupos alquilo son preferiblemente grupos metilo;

poliisobutilenos (PIB),

ésteres de fosfato tales como fosfato de trioctilo

polialquilbencenos,

15 alquilenbencenos lineales y/o ramificados tales como alquilatos pesados, dodecilbenceno y otros alquilarenos,

ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos;

siloxanos de cadena corta no reactivos

20 hidrocarburos monoinsaturados lineales o ramificados tales como alquenos lineales o ramificados o mezclas de los mismos, que contienen de 12 a 25 átomos de carbono; y/o fracciones de aceite mineral que comprende aceites minerales lineales (p. ej., n-parafínicos), aceites minerales ramificados (isoparafínicos), aceites minerales cíclicos (denominados a veces en la técnica anterior nafténicos) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los hidrocarburos usados comprenden de 5 a 25 átomos de carbono por molécula.

Los extensores preferidos incluyen fracciones de aceite mineral, compuestos alquilocicloalifáticos y alquilbencenos incluyendo polialquilbencenos.

25 Otros extensores de tipo aceite mineral preferidos incluyen compuestos alquilocicloalifáticos y alquilbencenos incluyendo polialquilbencenos.

Se puede usar cualquier mezcla adecuada de fracciones de aceite mineral como extensor en la presente invención, pero se prefieren en particular extensores de alto peso molecular (p. ej., un peso molecular medio numérico >220). Los ejemplos incluyen: alquilociclohexanos (que tienen un peso molecular medio numérico >220); hidrocarburos parafínicos y mezclas de los mismos, que contienen de 1 a 99%, preferiblemente de 15 a 80% de hidrocarburos n-parafínicos y/o isoparafínicos (parafínico lineal ramificado) y de 1 a 99%, preferiblemente de 85 a 20% de hidrocarburos cíclicos (nafténicos) y un máximo de 3%, preferiblemente un máximo de 1% de átomos de carbono aromáticos. Los hidrocarburos parafínicos cíclicos (nafténicos) pueden contener hidrocarburos cíclicos y/o policíclicos. Se puede usar cualquier mezcla adecuada de fracciones de aceite mineral, p. ej., mezclas que

35 contienen

(i) de 60 a 80% de hidrocarburos parafínicos y de 20 a 40% de nafténicos y un máximo de 1% de átomos de carbono aromáticos;

(ii) 30-50%, preferiblemente 35 a 45% de aceites nafténicos y 70 a 50% parafínicos o isoparafínicos;

40 (iii) fluidos hidrocarburos que contienen más de 60% en peso de hidrocarburos nafténicos, al menos 20% en peso de nafténicos policíclicos y un punto de ebullición según la norma ASTM D-86 mayor de 235°C;

(iv) fluido hidrocarburo que tiene más de 40 partes en peso de hidrocarburos nafténicos y menos de 60 partes en peso de hidrocarburos parafínicos y/o isoparafínicos basado en 100 partes en peso de hidrocarburos.

Preferiblemente, el extensor basado en aceite mineral o mezcla de los mismos comprende al menos uno de los siguientes parámetros:

45 (i) un peso molecular mayor que 150, lo preferiblemente mayor que 200;

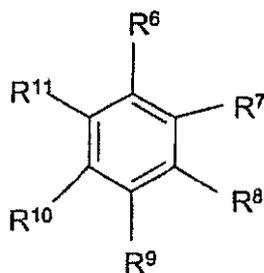
(ii) un punto de ebullición inicial igual o mayor que 230°C (de acuerdo con la norma ASTM D86);

(iii) un valor de la constante de viscosidad-densidad igual o menor que 0,9; (de acuerdo con la norma ASTM 2501)

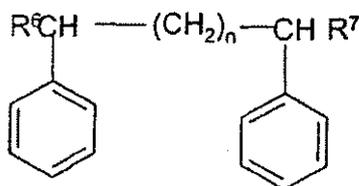
ES 2 387 896 T3

- (iv) una media de al menos 12 átomos de carbono por molécula, lo más preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono por molécula;
- (v) un punto de anilina igual o mayor que 70°C, lo más preferiblemente el punto de anilina es de 80 a 110°C (de acuerdo con la norma ASTM 611);
- 5 (vi) un contenido nafténico de 20 a 70% en peso del extensor y un extensor basado en aceite de mineral que tiene un contenido parafínico de 30 a 80% en peso del extensor, de acuerdo con la norma ASTM D3238);
- (vii) un punto de fluidez de -50 a 60°C (de acuerdo con la norma ASTM D97);
- (viii) una viscosidad cinemática de 1 a 20 cSt a 40°C (de acuerdo con la norma ASTM D 445)
- (ix) una densidad relativa de 0,7 a 1,1 (de acuerdo con la norma ASTM D1298)
- 10 (x) un índice de refracción de 1,1 a 1,8 a 20°C (de acuerdo con la norma ASTM D1218)
- (xi) una densidad a 15°C mayor que 700 kg/m³ (de acuerdo con la norma ASTM D4052) y/o
- (xii) un punto de inflamabilidad mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 110°C (de acuerdo con la norma ASTM D93)
- (xiii) un color Saybolt de al menos +30 (de acuerdo con la norma ASTM D156)
- 15 (xiv) un contenido de agua menor o igual a 250 ppm (de acuerdo con la norma ASTM D6304)
- (xv) un contenido de azufre menor de 2,5 ppm (de acuerdo con la norma ASTM D4927)

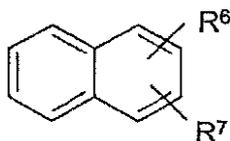
Los compuestos de alquilbenceno adecuados para usar incluyen un compuesto alquilato pesado, alquilbenceno o alquilcicloalifático. Los ejemplos de compuestos de arilo sustituidos con alquilo útiles como extensores y/o plastificantes son compuestos que tienen grupos arilo, en especial benceno sustituido con alquilo y posiblemente otros sustituyentes, y un peso molecular de al menos 200. Los ejemplos de dichos extensores se describen en la patente de EE.UU. n° 4.312.801, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia. Estos compuestos se pueden representar por la fórmula general (I), (II), (III) y (IV)



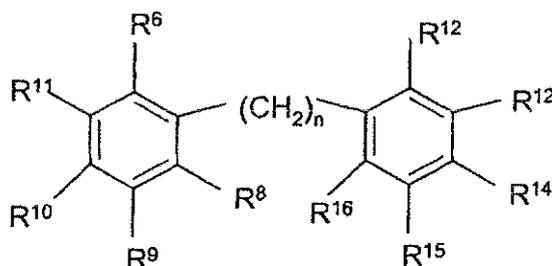
(I)



(II)



(III)

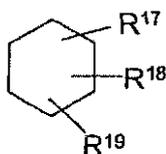


(IV)

5 en las que R^6 es una cadena de alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, cada uno de R^7 a R^{16} se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, alqueno, alquino, halógeno, halogenoalquilo, nitrilo, amina, amida, un éter tal como un éter alquílico o un éster tal como un grupo éster de alquilo, y n es un número entero de 1 a 25.

10 En particular, un extensor usado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es de fórmula (I) en la que cada uno de R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} es hidrógeno y R^6 es un grupo alquilo C_{10} - C_{13} . Una fuente particularmente útil de dichos compuestos son los llamados "alquilatos pesados", que se pueden recuperar de refineries de petróleo después de la destilación del petróleo. En general, la destilación se produce a temperaturas en el intervalo de 230-330°C, y los alquilatos pesados están presentes en la fracción que queda después de haber separado por destilación las fracciones más ligeras.

Los ejemplos de compuestos alquilocicloalifáticos son ciclohexanos sustituidos con un peso molecular superior a 220. Los ejemplos de dichos compuestos se describen en el documento EP 0842974, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia. Dichos compuestos se pueden representar por la fórmula general (V).



(V)

15 en la que R^{17} es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 25 átomos de carbono, y R^{18} y R^{19} se seleccionan independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-25} de cadena lineal o ramificada.

20 La cantidad de diluyente que se puede incluir en la composición dependerá de factores tales como el propósito para el que se va a poner la composición, el peso molecular del o de los diluyentes implicados, etc. Los productos poliméricos de acuerdo con la presente invención pueden contener de 5% en p/p hasta 70% en p/p de diluyente (basado en el peso combinado de polímero y diluyente(s)) dependiendo de estos factores. Sin embargo, en general, cuanto mayor es el peso molecular del o de los diluyentes, menos serán tolerados en la composición. Las composiciones típicas contendrán hasta 70% en p/p de diluyente(s). Los productos poliméricos más adecuados comprenden 30-60% en p/p del o de los diluyentes lineales, mientras que será más preferido 25-35% en p/p cuando el diluyente es un alquilato pesado.

25

Lo más preferiblemente el extensor comprende una fracción de aceite mineral.

Se puede usar cualquier reticulador adecuado, con la condición de que sea capaz de participar en la reacción de condensación con el polímero. El reticulador (b) usado en la composición curable por humedad como se describe en

lo que antecede, preferiblemente es un compuesto de silano o siloxano que contiene al menos dos y preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo y/o hidrolizables. Estos incluyen uno o más silanos o siloxanos que contienen grupos hidrolizables unidos por silicio, tales como grupos aciloxi (por ejemplo, grupos acetoxi, octanoiloxi y benzoiloxi), grupos cetoximino (por ejemplo, dimetilcetoximino e isobutilcetoximino); grupo alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, un propoxi) y grupos alqueniloxi (por ejemplo isopropeniloxi y 1-etil-2-metilviniloxi).

En el caso de reticuladores basados en siloxano, la estructura molecular puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica.

El reticulador puede tener dos, pero preferiblemente tiene tres o cuatro grupos condensables unidos por silicio (preferiblemente hidrolizables) por molécula. Cuando el reticulador es un silano y cuando el silano tiene tres grupos hidrolizables unidos por silicio por molécula, el cuarto grupo es adecuadamente un grupo orgánico unido por silicio no hidrolizable. Estos grupos orgánicos unidos por silicio son adecuadamente grupos hidrocarbilo que están opcionalmente sustituidos con halógeno tal como flúor o cloro. Los ejemplos de dicho cuarto grupo incluyen grupos alquilo (por ejemplo metilo, etilo, propilo y butilo); grupos cicloalquilo (por ejemplo ciclopentilo y ciclohexilo); grupos alquenilo (por ejemplo vinilo y alilo); grupos arilo (por ejemplo fenilo y tóli); grupos alralquilo (por ejemplo 2-feniletilo) y grupos obtenidos sustituyendo todo o parte del hidrógeno en los grupos orgánicos precedente por halógeno. Sin embargo, preferiblemente, el cuarto grupo orgánico unido por silicio es metilo.

Los silanos y siloxanos que se pueden usar como reticuladores incluyen alquiltrialcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (MTM) y metiltrietoxisilano, alqueniltrialcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano (iBTM). Otros silanos adecuados incluyen etiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, alcoxitrioximosilano, alqueniltrióximosilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, di-butoxidiacetoxisilano, fenil-tripropionoxisilano, metiltris(metiletilcetoximo)silano, vinil-tris(metiletilcetoximo)silano, metiltris(metiletilcetoximino)silano, metiltris(isopropenoxi)silano, viniltris(isopropenoxi)silano, etililpolisilicato, n-propilortosilicato, etilortosilicato, dimetiltetraacetoxidisiloxano. El reticulador usado también puede comprender cualquier combinación de dos o más de los anteriores.

La cantidad de reticulador presente en la composición dependerá de la naturaleza particular del reticulador y en particular, del peso molecular de la molécula seleccionada. Las composiciones adecuadas contienen el reticulador en una cantidad al menos estequiométrica comparada con el material polimérico descrito antes. Las composiciones pueden contener, por ejemplo de 2-30% en p/p de reticulador, pero en general de 2 a 10% en p/p. Los reticuladores de tipo acetoxi pueden estar presentes típicamente en cantidades de 3 a 8% en p/p, preferiblemente de 4 a 6% en p/p, mientras que los reticuladores oximino, que en general tienen pesos moleculares mayores, normalmente comprenderán 3-8% en p/p.

La composición comprende además un catalizador de condensación. El catalizador seleccionado para incluir en una composición sellante de silicona particular depende de la velocidad de curado requerida. Se puede usar cualquier catalizador de condensación adecuado para curar la composición, incluyendo catalizadores basados en estaño, plomo, antimonio, hierro, cadmio, bario, manganeso, cinc, cromo, cobalto, níquel, titanio, aluminio, galio o germanio y circonio, tales como catalizadores orgánicos de metal estaño y se pueden usar alternativamente 2-etilhexoatos de hierro, cobalto, manganeso, plomo y cinc. Se prefieren los catalizadores basados en organoestaño, titanato y/o circonato.

Las composiciones sellantes de silicona que contienen oximosilanos o acetoxisilanos en general usan un catalizador de estaño para el curado, tal como tartrato de trietilestaño, octoato de estaño, oleato de estaño, naftato de estaño, tris(2-etilhexanoato) de butilestaño, butirato de estaño, trisuberato de carbometoxifenilestaño, triceroato de isobutilestaño y sales de diorganoestaño en especial compuestos de dicarboxilato de diorganoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, dimetóxido-dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, bisneodecanoato de dimetilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, octoato estannoso, dineodecanoato de dimetilestaño, dioctoato de dibutilestaño. Son particularmente preferidos el dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño.

Para las composiciones que incluyen compuestos reticuladores de alcoxisilano, los catalizadores de curado preferidos son compuestos de titanato o circonato. Dichos titanatos pueden comprender un compuesto de acuerdo con la fórmula general $Ti[OR^{22}]_4$ en la que cada R^{22} pueden ser iguales o diferentes y representa un grupo hidrocarburo alifático monovalente, primario, secundario o terciario, que puede ser lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, el titanato puede contener grupos parcialmente insaturados. Sin embargo, los ejemplos preferidos de R^{22} incluyen, pero no están restringidos, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario y un grupo alquilo secundario ramificado tal como 2,4-dimetil-3-pentilo. Preferiblemente, cuando los R^{22} son iguales, R^{22} es un isopropilo, un grupo alquilo secundario ramificado o un grupo alquilo terciario, en particular butilo terciario. Los ejemplos incluyen tetrabutiltitanato, tetrakispropiltitanato, o titanatos o circonatos quelados tales como, por ejemplo, bis(acetilacetoni)litanato de diisopropilo, bis(etilacetoacetoni)litanato de diisopropilo, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio y similares. Se describen ejemplos adicionales de catalizadores adecuados en el documento EP 1254192, que se incorpora en el presente documento por referencia. La cantidad de catalizador usado depende del sistema de curado que se use, pero típicamente es de 0,01 a 3% en peso de la

composición total.

Alternativamente, el titanato se puede quelar. La quelación puede ser con cualquier agente de quelación adecuado tal como un acetilacetonato de alquilo tal como acetilacetonato de metilo o etilo. Por lo tanto, el catalizador puede comprender una mezcla de reacción de

5 (i) $M(OR)_4$ o (ii) $M(OR')_x(Z)_z$

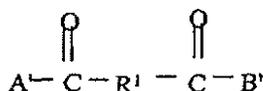
en la que M es titanio o circonio, cada R' son iguales o diferentes, y es un grupo de carbonos alifáticos primarios, secundarios o terciarios, o $-SiR^9_3$, en el que cada R⁹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

10 Z es un grupo de fórmula $-O-Y-O-$ en la que Y es un grupo alquileno opcionalmente ramificado que comprende de 1 a 8 átomos de carbono; y

x es 0 ó 2, en el que cuando x es 0, z es 2 y cuando x es 2, z es 1;

con

(iii) un compuesto que tiene la fórmula general:



15 en la que

R¹ es un radical alquileno opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

A' se selecciona del grupo que consiste en:

(!) $-(CX_2)_n C(R^2)_3$ en el que n es de 0 a 5,

(!!) un grupo adamantilo y

20 (!!!) un derivado de adamantilo;

B' se selecciona del grupo que consiste en:

a") $-(CX_2)_t C(R^2)_3$, en el que t tiene un valor de 0 a 5,

b") un grupo alquilo monovalente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

c") OR^3 , en el que R³ se selecciona de (a") o (b")

25 cada X son iguales o diferentes, y son un grupo halógeno o hidrógeno;

cada R² son iguales o diferentes, y X es un radical alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono

30 Estos materiales se producen, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcoholato como se ha mencionado anteriormente, con un α o β -dicetona o un derivado de la misma. Los más preferidos son los compuestos de titanio parcialmente quelados que tienen dos grupos alcoholato unidos al titanio. Los compuestos de organotitanio más preferidos son aquellos en los que dos grupos alcoholato están compuestos de más de 3 átomos de carbono, por ejemplo, (2,4-pentanodionato) de bis(dietilenglocoxi)-titanio.

35 Cuando Z es $-O-Y-O-$ cada átomo de oxígeno está unido directamente al átomo de titanio y x es aproximadamente 2. Preferiblemente, Y es un grupo alquileno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo $O-Y-O$ pueden incluir 1,3-dioxipropano ($O-(CH_2)_3-O$), 2,4-dimetil-2,4-dioxipentano ($O-C((CH_3)_2)-CH_2-C((CH_3)_2)-O$) y 2,3-dimetil-2,3-dioxibutano ($O-C((CH_3)_2)-C((CH_3)_2)-O$).

40 En relación ahora con el compuesto (iii), preferiblemente al menos uno y los más preferiblemente cada X es un radical halógeno. Lo más preferiblemente, el radical halógeno es un radical flúor. Igualmente, se prefiere que al menos uno y lo más preferiblemente cada grupo R² sea un radical halógeno y lo más preferiblemente es un radical flúor, o cada grupo R² es un grupo alquilo, lo más preferiblemente un grupo metilo o etilo o butilo. En una formulación más preferida, n es cero. R¹ lo más preferiblemente es un grupo metileno pero puede tener un grupo alquilo o alquilo sustituido con halógeno, con 1 a 5 átomos de carbono. El grupo adamantilo es un derivado de adamantano o triciclo-3,3,1,1-decano que es un sistema de anillo rígido basado en tres anillos de ciclohexano fusionados.

Los ejemplos del compuesto (iii) incluyen pivaloilacetato de metilo (MPA) y 4,4,4-trifluoroacetato de etilo (TFA).

Preferiblemente, el catalizador, componente (c), estará presente en una cantidad de 0,3 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del componente (a), es decir de aproximadamente 0,2 a 2% en peso de la composición, el componente (c) puede estar presente en una cantidad mayor que 6 partes en peso, en casos en los que se usan agentes quelantes.

- 5 En una realización, el procedimiento se usa para preparar una composición sellante de organopolisiloxano de una o dos partes. Una composición de dos partes comprende en la primera parte polímero diluido y carga (cuando se requiere) y en la segunda parte se proporcionan el catalizador y el reticulador para mezclar en una relación adecuada (p. ej., de 1:1 a 10:1) inmediatamente antes de usar. Se pueden proporcionar aditivos adicionales que se discuten a continuación en la parte 1 o la parte 2 de la composición en partes, pero preferiblemente se añaden en la parte 2.

10 Las composiciones en una o dos partes de la presente invención se pueden formular para que sean estables en el almacenamiento, pero que curen tras la exposición a la humedad atmosférica (después de mezclar en el caso de composiciones de dos partes) y se pueden usar en una variedad de aplicaciones, por ejemplo, como materiales de recubrimiento, calafateo y encapsulación. Sin embargo, en particular son adecuados para sellar juntas, cavidades y otros espacios en artículos y estructuras que están sometidas a movimiento relativo. Por lo tanto, son particularmente adecuadas como sellantes en acristalamientos y para sellar estructuras de construcción en las que el aspecto visual del sellante es importante.

15 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la invención proporciona un procedimiento de sellado de un espacio entre dos unidades, comprendiendo dicho procedimiento aplicar una composición como se ha descrito antes y hacer o permitir que la composición cure. Las unidades adecuadas incluyen estructuras de acristalamiento o unidades de construcción como se ha descrito antes, y estas forman un aspecto adicional de la invención.

20 Las composiciones de esta invención pueden contener, como constituyentes opcionales, otros ingredientes que son convencionales para la formulación de sellantes de caucho de siliconas y similares. Por ejemplo, las composiciones normalmente contendrán una o más cargas de refuerzo finamente divididas tales como sílices de combustión o precipitadas de superficie específica alta y un cierto grado de carbonato de calcio, como se ha discutido antes, o cargas de no refuerzo adicionales tales como cuarzo triturado, tierra de diatomeas, sulfato de bario, óxido de hierro, dióxido de titanio y negro de humo, talco, wollastonita. Otras cargas que se pueden usar solas o además de las anteriores incluyen aluminita, sulfato de calcio (anhidrita), yeso, sulfato de calcio, carbonato de magnesio, arcillas tales como caolín, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio (brucita), grafito, carbonato de cobre, p. ej., malaquita, carbonato de níquel, p. ej., zaraquita, carbonato de bario, p. ej., whiterita y/o carbonato de estroncio, p. ej., estroncianita.

25 Óxido de aluminio, silicatos del grupo que consiste en el grupo del olivino, grupo del granate; aluminosilicatos; silicatos anulares; silicatos en cadena y silicatos laminares. El grupo del olivino comprende minerales de silicato, tales como, pero sin limitar, forsterita y Mg_2SiO_4 . El grupo del granate comprende minerales de silicato triturados, tales como, pero sin limitar, piropo; $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$; grosular; y $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$. Los aluminosilicatos comprenden minerales de silicato triturados, tales como, pero sin limitar, silimanita; Al_2SiO_5 ; mullita; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; cianita; y Al_2SiO_5 .

30 El grupo de silicatos anulares comprende minerales de silicato, tales como, pero sin limitar, cordierita $Al_3(Mg,Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$. El grupo de silicatos en cadena comprende minerales de silicato triturados, tales como, pero sin limitar, wollastonita y $Ca[SiO_3]$.

35 El grupo de silicatos laminares comprende minerales de silicatos, tales como, pero sin limitar, mica; $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$; pirofillita; $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$; talco; $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$; serpentina por ejemplo, asbestos; caolinita; $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$; y vermiculita.

40 Además, se puede llevar a cabo un tratamiento de superficie de la o las cargas, por ejemplo con un ácido graso o un éster de ácido graso tal como un estearato, o con organosilanos, organosiloxanos u organosilazanos, hexaalquil-disilazano o siloxanodiolos de cadena corta, para hacer la o las cargas hidrófobas y por lo tanto más fáciles de manejar y obtener una mezcla homogénea con los otros componentes del sellante. El tratamiento de superficie de las cargas hace que los minerales de silicato triturados se humedezcan más fácilmente con el polímero de silicona. Estas cargas de superficie modificada no se aglomeran, y se pueden incorporar de forma homogénea al polímero de silicona. Esto produce mejores resultados de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de las composiciones no curadas. Además, las cargas de superficie tratada dan una menor conductividad que las no tratadas o el material bruto. A modo de clarificación, debe entenderse que los ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos usados para tratar las cargas están separados de los discutidos como un aditivo esencial de la presente invención y típicamente cualquier tratamiento hidrófobo de la carga se hará independientemente del ácido graso y/o ésteres de ácidos graso esenciales para la presente invención.

45 La proporción de dichas cargas cuando se usan, dependerá de las propiedades deseadas en la composición formadora de elastómero y el elastómero curado. Normalmente, el contenido de carga de la composición estará en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 partes en peso por 100 partes en peso del polímero

excluyendo la parte de extensor.

Otros ingredientes que se pueden incluir en la composición incluyen, pero no están restringidos, cocatalizadores para acelerar el curado de la composición, tales como sales de metales de ácidos carboxílicos y aminas; modificadores de la reología; promotores de la adherencia, pigmentos, estabilizadores de calor, retardantes de llama, estabilizantes de UV, extensores de cadena modificadores del curado, cargas conductoras eléctricas y/o térmicas; fungicidas y/o biocidas y similares (que pueden estar presentes adecuadamente en una cantidad de 0 a 0,3% en peso), depuradores de agua (típicamente los mismos compuestos que los usados como reticuladores o silazanos). Se observará que algunos de los aditivos están incluidos en más de una lista de aditivos. Dichos aditivos tendrán entonces la capacidad de funcionar en todas las formas diferentes a las que se ha hecho referencia.

10 Los aditivos reológicos incluyen copolímeros orgánicos de silicona tales como los descritos en el documento EP 0802233 basados en polioles de poliéteres y poliésteres; tensioactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, aceite de ricino etoxilado, etoxilato de ácido oleico, etoxilatos de alquifenol, copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), y copolímeros de poliéter de silicona; así como glicoles de silicona. Algunos de los aditivos reológicos pueden potenciar además las propiedades adhesivas de la composición.

15 Se puede incorporar cualquier promotor o promotores de adherencia adecuados en una composición sellante de acuerdo con la presente invención. Estos pueden incluir, por ejemplo, alcoxisilanos tales como aminoalquilalcoxisilanos, epoxialquilalcoxisilanos, por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y mercaptoalquilalcoxisilanos y γ -aminopropiltriethoxisilano, productos de reacción de etilendiamina con acrilatos de sililo. Se pueden usar además isocianuratos que contienen grupos silicio tales como 1,3,5-tris(trialcoxisililalquil)isocianuratos. Los promotores de la adherencia adecuados adicionales son productos de reacción de epoxialquilalcoxisilanos tales como 3-glicidopropiltrimetoxisilano con alcoxisilanos sustituidos con amino tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano y opcionalmente alquilalcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, epoxialquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano y derivados de los mismos.

25 Los estabilizadores térmicos pueden incluir óxidos de hierro y negro de carbón, sales de carboxilato de hierro, hidrato de cerio, circonato de bario, octoatos de cerio y circonio y porfirinas.

Los retardantes de llama pueden incluir, por ejemplo, negro de carbón, hidróxido de aluminio hidratado, y silicatos tales como wollastonita, platino y compuestos de platino.

30 Los extensores de cadena pueden incluir silanos difuncionales que extienden la longitud de las cadenas de polímero de polisiloxano antes de que se produzca la reticulación y de esta forma, se reduce el módulo de elongación del elastómero curado. Los extensores de cadena y reticuladores compiten en sus reacciones con los extremos de los polímeros funcionales; con el fin de lograr una extensión de cadena notable, el silano difuncional debe tener una reactividad sustancialmente mayor que el reticulador trifuncional típico. Los extensores de cadena adecuados para los sistemas de curado por condensación son extensores de cadena adecuados, e incluyen, por ejemplo:

35 seleccionándose dicho extensor de cadena del grupo de:

(i) un diacetamidossilano, un diacetoxisilano, un diaminosilano en el que cada grupo amino tiene uno o dos enlaces N-H por nitrógeno; un dialcoxisilano, un diamidosilano, un hexaorganodisilazano, un dicetoximinosilano;

(ii) un polidialquilsiloxano que tiene un grado de polimerización de 2 a 25 y que tiene al menos dos sustituyentes acetamido o acetoxi o amino o alcoxi o amido o cetoximino por molécula,

40 (iii) un α -aminoalquildialcoxilalquilsilano, en el que los grupos alquilo y alcoxi contienen de 1 a 6 átomos de carbono,

(iv) un compuesto de la estructura $ZMe_2SiO(Me_2SiO)_ySiMe_2Z$ o $ZMe_2Si-Y-SiMe_2Z$

45 en el que Z es un grupo Si-N heterocíclico, Y es un radical hidrocarburo divalente seleccionado del grupo que consiste en $-(CR_2)_m-$ o $-C_6H_4-$, y es 0 o u número entero, y m es de 2 a 6 inclusive y R es un grupo hidrocarburo monovalente;

Los ejemplos específicos de extensores de cadena incluyen alquénil-alquil-dialcoxisilanos tales como vinilmetildimetoxisilano, viniletildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniletildietoxisilano, alquénilalquildioximosilanos tales como vinilmetildioximosilano, viniletildioximosilano, vinilmetildioximosilano, viniletildioximosilano, alquénilalquildiacetoxisilanos tales como vinilmetildiacetoxisilano, viniletildiacetoxisilano, y alquénilalquildihidroxisilanos tales como vinilmetildihidroxisilano, viniletildihidroxisilano, vinilmetildihidroxisilano, viniletildihidroxisilano, metilfenil-dimetoxisilano, di-butoxidiacetoxisilano, alquilalquénilbis(N-alquilacetamido)silanos tales como metilvinildi-(N-metilacetamido)silano, y metilvinildi-(N-etilacetamido)silano; dialquilbis(N-arilacetamido)silanos tales como dimetildi-(N-metilacetamido)silano; y dimetildi-(N-etilacetamido)silano; alquilalquénilbis(N-arilacetamido)silanos tales como metilvinildi(N-fenilacetamido)silano y dialquilbis(N-arilacetamido)silanos tales como dimetildi(N-fenilacetamido)silano, metilvinil-bis(N-metilacetamido)silano,

metilhidrogenodiacetoxisilano, dimetilbis(N-dietilamino)xilano y dimetilbis(sec-butilamino)silano. El extensor de cadena usado puede comprender también cualquier combinación de dos o más de los anteriores.

Las cargas conductoras eléctricas pueden incluir negro de carbón, partículas de metal tales como partículas de plata de cualquier forma adecuada, cargas de óxido de metal conductor eléctrico tales como polvo de óxido de titanio cuya superficie se ha tratado con estaño y/o antimonio, polvo de titanato de potasio cuya superficie se ha tratado con estaño y/o antimonio, óxido de estaño cuya superficie se ha tratado con antimonio, y óxido de cinc cuya superficie se ha tratado con aluminio.

Las cargas conductoras térmicas pueden incluir partículas de metal tales como plata, cobre, níquel, platino, oro, aluminio y titanio en polvos, escamas y forma coloidal, óxido de metales, en particular óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de berilio (BeO); óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de circonio; cargas cerámicas tales como monocarburo de tungsteno; carburo de silicio y nitruro de aluminio, nitruro de boro y diamante.

Se pueden usar cualesquiera fungicida y biocidas, estos incluyen carbamato de bencimidazol N-sustituido, bencimidazolilcarbamato tal como 2-bencimidazolilcarbamato de metilo, 2-bencimidazolilcarbamato de etilo, 2-bencimidazolilcarbamato de isopropilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)-6-metilbencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)-5-metilbencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-metilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-metilcarbamoil)-6-metilbencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-metilcarbamoil)-5-metilbencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de etilo, N-{2-[2-(N-metilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de etilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)-6-metilbencimidazolil]}carbamato de etilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de isopropilo, N-{2-[1-(N-metilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de isopropilo, N-{2-[1-(N-propilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-butilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-propilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metoxietilo, N-{2-[1-(N-butilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de metoxietilo, N-{2-[1-(N-propilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de etoxietilo, N-{2-[1-(N-butilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de etoxietilo, N-{1-(N,N-dimetilcarbamoiloxi)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[N-(metilcarbamoiloxi)bencimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-butilcarbamoiloxi)benzoimidazolil]}carbamato de metilo, N-{2-[1-(N-propilcarbamoil)bencimidazolil]}carbamato de etoxietilo, N-(2-[1-(N-butilcarbamoiloxi)benzoimidazolil]}carbamato de etoxietilo, N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)-6-clorobencimidazolil]}carbamato de metilo, y N-{2-[1-(N,N-dimetilcarbamoil)-6-nitrobencimidazolil]}carbamato de metilo. 10,10'-Oxibisfenoxarsina (nombre comercial; Vinyzene, OBPA), di-yodometil-para-tolilsulfona, benzotiofeno-2-ciclohexilcarboxamida-S,S-dióxido, N-(fluorodichlorometilito)ftalimida (nombres comerciales: Fluor-Folper, Preventol A3). Bencimidazol-2-ilcarbamato de metilo (nombres comerciales: Carbendazim, Preventol BCM), Zinc-bis(1-óxido de 2-piridiltio) (zinc piritiona), 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, N-fenil-yodopropargilcarbamato, N-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloruro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, N-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o compuestos de triazolilo, tales como tebuconazol en combinación con zeolitas que contienen plata.

Las composiciones preferiblemente son composiciones vulcanizables a temperatura ambiente, en cuanto que curan a temperatura ambiente sin calentamiento.

Una composición de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando los constituyentes de la composición usando cualquier equipamiento de mezcla adecuado. Se pueden añadir constituyentes opcionales según sea necesario. Por ejemplo, las composiciones curables con humedad de una parte, se pueden hacer mezclando entre sí el polímero diluido que tiene hidroxilo o grupos hidrolizables y la carga usada, y mezclar esto con una mezcla previa del reticulador y el catalizador. Los pigmentos estabilizadores de UV y otros aditivos se pueden añadir a la mezcla en cualquier etapa deseada. Si se requiere diluyente adicional, se puede mezclar con los otros ingredientes de la composición después de polimerización.

Después de mezclado, las composiciones se pueden almacenar en condiciones sustancialmente anhidras, por ejemplo, en envases cerrados, hasta que se requieran para usarlas.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar una composición curable con humedad para curar un cuerpo elastómero, que comprende

- (a) preparar un polímero que contiene silicio, diluido, de fórmula



en la que X y X¹ se seleccionan independientemente de grupos sililo que contienen uno o más sustituyentes condensables por grupo y A es una cadena polimérica que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 132.000; y un grado de polimerización de al menos 1800, por polimerización de un monómero y/o un oligómero en presencia de un material diluyente basado en compuesto orgánico, un catalizador adecuado y opcionalmente un bloqueador de los extremos; y

- b) cuando sea necesario inactivar el procedimiento de polimerización; y después mezclar el polímero con un

agente de reticulación adecuado que comprende al menos dos grupos que pueden reaccionar con los grupos condensables en el polímero diluido; un catalizador de condensación adecuado y opcionalmente una o más cargas.

5 El polímero diluido que contiene silicio, preferiblemente es un polímero que contiene organopolisiloxano que tiene grupos en el extremo hidroxilo y/o hidrolizables terminales en la composición de acuerdo con la presente invención, y se puede obtener por cualquier procedimiento de polimerización adecuado, con la condición de que el polímero se diluya en el extensor y/o plastificante durante el procedimiento de polimerización. Las rutas preferidas para la preparación de dicho polímero diluido que contiene silicio, son las siguientes rutas

(i) policondensación

10 (ii) apertura de anillo/equilibrio

(iii) poliadición

(iv) extensor de cadena

(v)

15 en las que, cuando sea necesario, los polímeros que resultan de las rutas de polimerización anteriores se pueden rematar para proporcionar grupos terminales hidrolizables.

(i) Policondensación (es decir, la polimerización de múltiples monómeros y/o oligómeros con eliminación de subproductos de bajo peso molecular, tales como agua, amoníaco o metanol, etc.).

20 Se puede usar cualquier ruta de reacción de policondensación adecuada. Se prefieren las reacciones de policondensación que se basan en los esquemas de reacción descritos en lo que antecede para las reacciones de condensación, con la interacción de compuestos que tienen grupos terminales hidroxilo y/o hidrolizables más preferidos.

25 En el caso en el que A es una cadena de organosiloxano, un método preferido para el procedimiento de polimerización es la polimerización de los organopolisiloxanos de cadena lineal y/o ramificada de la fórmula (2) anterior, en la que R^s y el subíndice s son como se han descrito previamente. Los materiales de partida para la polimerización son preferiblemente materiales sustancialmente lineales, que están bloqueados en el extremo con un grupo siloxano de fórmula $R^s_3SiO_{1/2}$, en la que cada R^s son iguales o diferentes y es R^s o un grupo condensable. Se puede usar cualquier combinación adecuada de grupos terminales condensables para el procedimiento de polimerización de la presente invención (es decir, los grupos condensables seleccionados deben poder sufrir una reacción de condensación juntos con el fin de polimerizar). Preferiblemente, al menos un grupo R^s es un grupo hidroxilo o hidrolizable. Típicamente, los grupos condensables usados como grupos terminales de monómero/oligómero son grupos sililo que comprenden sustituyentes que terminan en hidroxilo o hidrolizables, tales como $-Si(OH)_3$, $-(R^a)_3Si(OH)_2$, $-(R^a)_2SiOH$, $-R^aSi(OR^b)_2$, $-Si(OR^b)_3$, $-R^a_2SiOR^b$ o $-R^a_2Si-R^c-SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$, en los que cada R^a , R^b , R^d , R^c y p son como se han descrito en lo que antecede.

35 Los materiales de partida para la reacción de condensación de los siloxanos que contienen silanol son oligómeros de organopolisiloxano que tienen grupos hidroxilo unidos a silicio o grupos hidrolizables tales como grupos alcoxi, que pueden formar grupos silanol in situ. Preferiblemente, los materiales de partida tienen una viscosidad entre 10 mPa.s y 5000 mPa.s. Algunos de los materiales de partida pueden comprender grupos terminales no hidrolizables.

40 Muchos de los procedimientos anteriores requieren la presencia de un catalizador. Se puede usar cualquier catalizador de policondensación adecuado. Estos incluyen cualquiera de los catalizadores descritos antes para el curado por condensación de la composición, de acuerdo con la presente invención, ácidos próticos, ácidos de Lewis, bases orgánicas e inorgánicas, sales metálicas y complejos organometálicos. Catalizadores de ácidos de Lewis (un "ácido de Lewis" es cualquier sustancia que tomará un par de electrones para formar un enlace covalente) adecuados para la polimerización en la presente invención incluyen, por ejemplo, trifluoruro de boro, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ y $ZnBr_2$.

45 Son más preferidos los catalizadores específicos de condensación tales como los catalizadores de condensación ácidos de fórmula $R^{20}SO_3H$ en los que R^{20} representa un grupo alquilo que preferiblemente tiene de 6 a 18 átomos de carbono, tal como por ejemplo un grupo hexilo o dodecilo, un grupo arilo tal como un grupo fenilo o un grupo alcarilo tal como dinonil- o didodecil-naftilo. Opcionalmente se puede añadir agua. Preferiblemente R^{20} es un grupo alcarilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono tal como ácido dodecylbencenosulfónico (DBSA). Otros catalizadores específicos de condensación incluyen n-hexilamina, tetrametilguanidina, carboxilatos de rubidio o cesio, hidróxidos de magnesio, calcio o estroncio y otros catalizadores como se mencionan en la técnica, p. ej., en las memorias descriptivas de las patentes GB 895091, 918823 y EP 0382365. También se prefieren catalizadores basados en cloruro de fosfonitrilo, por ejemplo, los preparados de acuerdo con las memorias descriptivas de las patentes de EE.UU. 3.839.388 y 4.564.693 o solicitud EP 215470 y catalizadores basados en ion haluro de fosfonitrilo, como se describe en el documento GB 2252975, que tienen la fórmula general

$[X^3(PX^3_2=N)_sPX^3_3]^+[M^2X^3_{(v-t+1)}R^{III}_t]$, en la que X^3 indica un átomo de halógeno, M^2 es un elemento que tiene una electronegatividad de 1,0 a 2,0 de acuerdo con la escala de Pauling, R^{III} es un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, s tiene un valor de 1 a 6, v es la valencia o estado de oxidación de M^2 y t tiene un valor de 0 a $v-1$.

- 5 Alternativamente, el catalizador puede comprender un clorofosfazeno que contiene oxígeno que contiene radicales de organosilicio, que tiene la siguiente fórmula general:



en la que

- 10 Z^1 representa un radical de organosilicio unido a fósforo mediante oxígeno, un átomo de cloro o el grupo hidroxilo, y n representa 0 o un número entero de 1 a 8. El catalizador también puede comprender productos de condensación de los anteriores y/o tautómeros de los mismos (el catalizador existe en una forma tautómera cuando Z^1 es un grupo hidroxilo).

- 15 Un catalizador alternativo adicional que se puede usar como el catalizador en la presente invención, es cualquier compuesto adecuado que proporcione una fuente de aniones que comprende al menos un átomo de boro cuatrisustituido y protones capaces de interactuar con al menos un grupo silanol como se define en el documento WO 01/79330.

- 20 La actividad del catalizador se inactiva preferiblemente usando un agente neutralizante que reacciona con el catalizador para hacerlo no activo. Típicamente, en el caso de los catalizadores de condensación de tipo ácido, el agente neutralizante es una base adecuada tal como una amina, tal como mono/di y trietanolaminas, por ejemplo monoetanolamina (MEA) y trietanolamina (TEA). En el caso de sistemas que usan un catalizador de DBSA, los medios de inactivación alternativos incluyen materiales de zeolita de aluminosilicato que se ha encontrado que absorben el DBSA y dejan un polímero estable. En la mayoría de los casos, quedan residuos de catalizador en el producto polimérico o cuando es adecuado se eliminan por filtración o métodos alternativos. En el caso de los catalizadores basados en fosfazeno, cuando se ha alcanzado la viscosidad deseada, la viscosidad del compuesto de organosilicio obtenido en el procedimiento se puede mantener constante por un procedimiento en el que el catalizador usado, o un producto de reacción que se ha formado a partir de este catalizador por reacción con compuesto de organosilicio para someterlo a condensación y/o equilibrado, e igualmente promover la condensación y/o equilibrado de los compuestos de organosilicio, es inhibido o desactivado por adición de inhibidores o desactivadores que se han usado hasta la fecha en relación con los fosfazenos, por ejemplo, triisonilamina, n-butillitio, siloxanolato de litio, hexametildisilazano y óxido de magnesio.

Cuando sea adecuado, se puede usar cualquier agente bloqueador de extremos, que detiene la reacción de polimerización y por lo tanto limita el peso molecular medio, para introducir grupos terminales sililo descritos antes como X^2 y X^1 .

(II) EQUILIBRIO/APERTURA DE ANILLO

- 35 El material de partida para los procedimientos de polimerización de equilibrio tales como polimerización por apertura de anillo es un ciclosiloxano (también conocido como un siloxano cíclico). Los siloxanos cíclicos que son útiles, son materiales bien conocidos y disponibles en el comercio. Tienen la fórmula general $(R^{21}SiO)_m$, en la que cada R^{21} es R' que es como se ha descrito en lo que antecede y m indica un número entero con un valor de 3 a 12. R^{21} puede estar sustituido, p. ej., con halógeno tal como flúor o cloro. El grupo alquilo puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, trifluoropropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo. El grupo alqueno puede ser, por ejemplo, vinilo, alilo, propenilo y butenilo. Los grupos arilo y aralquilo pueden ser, por ejemplo, fenilo, toliilo y benzoilo. Los grupos preferidos son metilo, etilo, fenilo, vinilo y trifluoropropilo. Preferiblemente, al menos 80% de todos los grupos R^{21} son grupos metilo o fenilo, lo más preferiblemente metilo. Preferiblemente, el valor medio de m es de 3 a 6. Los ejemplos de siloxanos cíclicos adecuados son octametilciclotetrasiloxano, hexametilciclotrisiloxano, decametilciclopentasiloxano, ciclopenta(metilvinil)siloxano, ciclotetra(fenilmetil)siloxano, ciclopentametilhidrosiloxano y mezclas de los mismos. Un material particularmente adecuado disponible en el comercio es una mezcla que comprende octametilciclotetrasiloxano y decametilciclopentasiloxano. Típicamente hay presente humedad en los monómeros. El agua presente actúa como un bloqueador de extremos formando grupos OH en los extremos en los polímeros.
- 50 Se puede usar cualquier catalizador adecuado. Estos incluyen hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio, alcóxidos de metales alcalinos o complejos de hidróxidos de metales alcalinos y un alcohol, silanolatos de metales alcalinos tales como silanolato de potasio, silanolato de cesio, silanolato de sodio y silanolato de litio o silanolato de trimetilpotasio. Otros catalizadores que se pueden usar incluyen el catalizador derivado de la reacción del hidróxido de tetraalquilamonio y un siloxano tetrámero y los catalizadores basados en boro como se ha descrito en lo que antecede.

Sin embargo, los catalizadores que son los más preferidos para el tipo de reacción de equilibrio son haluros de fosfonitrilo, ácidos fosfazenos y bases de fosfazeno como se ha descrito en lo que antecede.

5 Cuando sea necesario, el polímero obtenido se puede bloquear en los extremos como medio para regular el peso molecular del polímero y/o para añadir funcionalidad. Los agentes bloqueadores de extremos incluyen silanos que tienen 1 grupo capaz de reaccionar con los grupos terminales del constituyente polimérico resultante preparado en el polímero diluido. Sin embargo, los silanos preferidos que se pueden usar como bloqueadores de extremos para el propósito de la presente invención, se usan para introducir hidroxilo y grupos hidrolizables representados antes como X^2 y X^1 .

(III) POLIADICIÓN

10 Para esta memoria descriptiva, un procedimiento de "poliadición" o "polimerización por adición" es un procedimiento de polimerización en el que, a diferencia de una reacción de condensación, no se generan subproductos tales como agua o alcoholes a partir de los correaccionantes monómeros y oligómeros durante la polimerización. Una vía de polimerización por adición preferida es una reacción de hidrosililación entre un grupo orgánico insaturado, p. ej. un grupo alqueno o alquino y un grupo Si-H en presencia de un catalizador adecuado.

Típicamente, la vía de poliadición se usa para formar copolímeros de bloques haciendo reaccionar

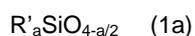
- 15 (a)
 (i) un organopolisiloxano o
 (ii) silano con:
- (b)
 (i) uno o más polímeros de organopolisiloxano o
 (ii) uno o más polímeros orgánicos.
- 20 mediante una ruta de reacción de adición, en presencia del extensor y/o plastificante, y un catalizador adecuado y opcionalmente un agente bloqueador de extremos; y
- cuando sea necesario inactivar el procedimiento de polimerización.

25 El organopolisiloxano o silano (a) se selecciona de un silano (a) (ii) que contiene al menos un grupo capaz de experimentar reacciones de tipo adición y un monómero de organopolisiloxano (a) (i) que contiene grupos capaces de dar reacciones de tipo adición. El organopolisiloxano o silano (a) deben contener sustituyentes de modo que sea capaz de dar una reacción de adición adecuada con los polímeros (b) (i) o (ii). La reacción de adición preferida es una reacción de hidrosililación entre un grupo insaturado y un grupo Si-H.

30 Preferiblemente, el silano (a) (ii) tiene al menos 1 y preferiblemente 2 grupos capaces de dar reacciones de tipo adición con (b) (i) o (ii). Cuando la reacción de adición es una reacción de hidrosililación, el silano puede contener un constituyente insaturado, pero preferiblemente contiene al menos un grupo Si-H. Lo más preferiblemente cada silano contiene uno o más grupos Si-H. Además del uno o más grupos Si-H, los silanos preferidos pueden incluir, por ejemplo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo cetoximato, un grupo amino, un grupo amido, un grupo amido ácido, un grupo aminoxi, un grupo mercapto, un grupo alquenoiloxi y similares. Entre estos, los grupos alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, aminoxi, mercapto y alquenoiloxi son preferidos. Los ejemplos prácticos del hidruro de silicio son halogenosilano, triclorosilano, metildiclorosilano, dimetilclorosilano y fenildiclorosilano; alcoxisilanos, tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano y fenildimetoxisilano; aciloxisilanos tales como metildiacetoxisilano y fenildiacetoxisilano; y cetoximatosilanos, tales como bis(dimetilcetoximato)metilsilano y bis(ciclohexilcetoximato)metilsilano. Entre ellos son preferidos los halogenosilanos y alcoxilsilanos. Los silanos particularmente preferidos incluyen, por ejemplo, metildimetoxisilano (H-Si(-CH₃)(-OCH₃)₂).

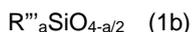
40 Hay que observar que la reacción de adición entre el silano (a) (ii) y (b) (i) o (ii) da como resultado un procedimiento de extensión de la cadena de polímero o un medio para bloquear el extremo de un polímero con grupos terminales previamente requeridos, en cuyo caso el extensor se puede añadir en combinación con el silano (a) (ii), es decir, inmediatamente antes de la reacción de adición o puede estar presente durante la polimerización del polímero (b) (i) y/o (b) (ii) y como tal el silano (a) (ii) se añade a un polímero extendido (b) (i) o (b) (ii) que se ha polimerizado en presencia del extensor.

El monómero de organopolisiloxano (a) (i) preferiblemente está en forma de un organopolisiloxano de cadena lineal y/o ramificada de fórmula (1a)



50 en la que cada R' pueden ser iguales o diferentes, e indica un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonoxi que tiene hasta 18 átomos de carbono y \underline{a} tiene de media un valor de 1 a 3, preferiblemente de 1,8 a 2,2. Preferiblemente, cada R' son iguales o diferentes, y se ilustra, pero sin limitar, por hidrógeno, grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, undecilo y octadecilo; cicloalquilo tal como ciclohexilo; arilo tal como fenilo, toliilo, xililo, bencilo y 2-feniletilo; y grupos hidrocarburo halogenados tales como 3,3,3-

- trifluoropropilo, 3-cloropropilo y diclorofenilo. Algunos grupos R' pueden ser grupos hidrógeno. Preferiblemente, los polidiorganosiloxanos son polidialquilsiloxanos, los más preferiblemente poldimetilsiloxanos. Cuando el organopolisiloxano o silano (a) es un monómero de organopolisiloxano, dicho monómero de organopolisiloxano debe tener al menos un grupo que pueda reaccionar con al menos dos grupos, típicamente los grupos terminales de (b) (i) o (ii) por un procedimiento de reacción de adición. Preferiblemente, el organopolisiloxano (a) (i) comprende al menos un Si-H por molécula, preferiblemente al menos dos grupos Si-H por molécula. Preferiblemente, el organopolisiloxano (a) (i) está bloqueado en los extremos con un grupo siloxano de fórmula $H(R'')_2SiO_{1/2}$, en la que cada R'' es un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, lo más preferiblemente un grupo alquilo. Preferiblemente, el organopolisiloxano (a) (i) tiene una viscosidad entre 10 mPa.s y 5000 mPa.s a 25°C.
- 10 El polímero de organopolisiloxano (b) (i) preferiblemente es un organopolisiloxano de cadena lineal y/o ramificada de fórmula (1b)



- en la que cada R''' pueden ser iguales o diferentes, e indica un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonoxi que tiene hasta 18 átomos de carbono y a tiene de media un valor de 1 a 3, preferiblemente de 1,8 a 2,2. Preferiblemente, los grupos R''' no pueden ser hidrógeno. Preferiblemente, cada R''' son iguales o diferentes, y se ilustran, pero sin limitar, por grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, undecilo y octadecilo; cicloalquilo tal como ciclohexilo; arilo tal como fenilo, toliilo, xililo, bencilo y 2-feniletilo; y grupos hidrocarburo halogenados tales como 3,3,3-trifluoropropilo, 3-cloropropilo y diclorofenilo.
- 20 El polímero de organopolisiloxano (b) (i) puede comprender cualquier cadena principal polimérica de organopolisiloxano adecuada, pero preferiblemente es lineal o ramificada y comprende al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos sustituyentes que reaccionarán con los grupos mencionados antes en el organopolisiloxano o silano (a) por una ruta de reacción de adición. Preferiblemente, el o cada uno de los grupos sustituyentes del polímero (b) (i) es un grupo terminal. Cuando el organopolisiloxano o silano (a) comprende al menos un grupo Si-H, los grupos sustituyentes preferidos en el polímero de organopolisiloxano (b) (i), que están diseñados para interactuar con los grupos SiH, son preferiblemente grupos insaturados (p. ej., terminados en alqueno, p. ej., terminados en etenilo, terminados en propenilo, terminados en alilo ($CH_2=CHCH_2-$) o terminados en grupos acrílico o alquilacrílico, tales como $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$. Los ejemplos representativos, no limitantes, de grupos alqueno se muestran mediante las siguientes estructuras: $H_2C=CH-$, $H_2C=CHCH_2-$, $H_2C=C(CH_3)CH_2-$, $H_2C=CHCH_2CH_2-$, $H_2C=CHCH_2CH_2CH_2-$, y $H_2C=CHCH_2CH_2CH_2CH_2-$. Los ejemplos representativos, no limitantes, de grupos alquino se muestran mediante las siguientes estructuras: $HC\equiv C-$, $HC\equiv CCH_2-$, $HC\equiv CC(CH_3)-$, $HC\equiv CC(CH_3)_2-$, $HC\equiv CC(CH_3)_2CH_2-$. Alternativamente, el grupo orgánico insaturado puede ser un hidrocarburo organofuncional tal como un acrilato, metacrilato y similares, tal como grupos alqueno y/o alquino. Los grupos alqueno son particularmente preferidos.
- 35 El polímero orgánico (b) (ii) puede comprender cualquier cadena principal de polímero basado en compuesto orgánico adecuada, por ejemplo, la cadena principal de polímero orgánico puede comprender, por ejemplo, poliestirenos tales como poli(α -metilestireno), poli(vinilmalestireno), poli(p-trimetilsililestireno) y poli(p-trimetilsilil- α -metilestireno). En cada caso, los monómeros usados para el polímero orgánico (b) (ii) comprende al menos dos grupos sustituyentes como se describe para (b) (i), que reaccionarán con los grupos reactivos del organopolisiloxano o silano (a). Típicamente, el polímero orgánico (b) (ii) comprende al menos dos grupos terminales insaturados, preferiblemente grupos terminales alqueno disponibles para la interacción, p. ej., con grupos Si-H del organopolisiloxano o silano (a). Otros monómeros basados en compuesto orgánico (b) (ii) pueden incluir oligofenilenos terminados en acetileno, oligómeros de polisulfonas aromáticas terminados en vinibenceno. Las cadenas principales poliméricas orgánicas adecuadas como (b) (ii) incluyen monómeros basados en poliéster aromático y monómeros basados en poliéster aromático, ambos comprenden preferiblemente grupos alqueno terminales.
- Quizás la cadena principal polimérica basada en compuesto orgánico más preferida para usar como polímero (b) (ii) son los polímeros basados en polioxialqueno (como se describe en lo que antecede) que tienen grupos terminales insaturados (p. ej., alqueno). El peso molecular medio numérico de cada polímero de polioxialqueno (b) puede estar en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000. Además, las unidades de oxialqueno no son necesariamente idénticas a lo largo del monómero de polioxialqueno, sino que pueden diferir de una unidad a otra.

- Se puede usar cualquier método adecuado para hacer monómeros de polioxialqueno para usar como polímero (b) (ii) en la presente solicitud. Los ejemplos incluyen los descritos en los documentos EP0397036, US3971751, EP0196565 y WO2005/103117. Sin embargo, para la presente invención, el método de preparación del polímero de polioxialqueno (b) no es importante con respecto a la presente invención. Se puede usar cualquier método adecuado para hacer polímeros de polioxialqueno-amida (b) discutidos antes. Los métodos preferidos incluyen los descritos en los documentos WO9906473, WO200306530 y WO2005103117, cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria por referencia.

En los casos en los que el organopolisiloxano o silano (a) comprende solo un grupo que puede reaccionar por adición y (b) (i) o (ii) comprenden dos grupos que pueden reaccionar por adición que reaccionarán con el organopolisiloxano o silano (a), el producto resultante será un producto polimérico del tipo "ABA". Mientras que cuando el organopolisiloxano o silano (a) comprenden solo un grupo que puede reaccionar por adición y (b) (i) o (ii) comprenden dos grupos que pueden reaccionar por adición que reaccionarán con el organopolisiloxano o silano (a), la interacción entre los dos componentes conducirá a copolímeros de bloques (AB)_n en los que la longitud del polímero está determinada en gran medida por las cantidades relativas de los dos constituyentes.

Por lo tanto, los copolímeros de bloques (AB)_n lineales no hidrolizables de esta invención, de acuerdo con la presente invención se pueden preparar por hidrosililación catalizada de poliéteres terminados en alqueno con fluidos de dialquilsiloxano terminados en SiH. El copolímero resultante es una combinación de bloques de polioxilalqueno unidos por enlaces de silicio a carbono a oxígeno (es decir, un grupo propilenoxi) y los grupos bloqueadores de los extremos se seleccionan del grupo que consiste en grupos alilo, propenilo y/o hidrógeno(dialquil)siloxi (dependiendo de las cantidades relativas de los constituyentes que están presentes).

Cuando la reacción de adición elegida es una reacción de hidrosililación, se puede usar cualquier catalizador de hidrosililación adecuado. Dichos catalizadores de hidrosililación se ilustran por cualquier catalizador que contiene metal que facilita la reacción de átomos de hidrógeno unidos a silicio del organopolisiloxano terminado en SiH con el grupo hidrocarburo insaturado en el polioxietileno. Los metales se ilustran por rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino.

Los catalizadores de hidrosililación se ilustran mediante los siguientes: ácido cloroplatínico, ácidos cloroplatínicos modificados por alcohol, complejos olefínicos de ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico y diviniltetrametildisiloxano, partículas finas de platino adsorbidas en soportes de carbón, platino soportado en soportes de óxido metálico, tales como Pt(Al₂O₃), negro de platino, acetilacetato de platino, platino(diviniltetrametildisiloxano), haluros platinosos ilustrados por PtCl₂, PtCl₄, Pt(CN)₂, complejos de haluros platinosos con compuestos insaturados ilustrados por etileno, propileno y organovinilsiloxanos, estirenohexametildiplatino. Dichos catalizadores de metales nobles se describen en la patentes de EE.UU. 3.923.705, incorporada en la presente memoria por referencia para mostrar catalizadores basados en platino. Un catalizador basado en platino preferido es el catalizador de Karstedt, que se describe en las patentes de EE.UU. de Karstedt 3.715.334 y 3.814.730, incorporadas en el presente documento por referencia. El catalizador de Karstedt es un complejo de diviniltetrametildisiloxano-platino que contiene típicamente 1% en peso de platino en un disolvente tal como tolueno. Otro catalizador basado en platino preferido es un producto de reacción del ácido cloroplatínico y un compuesto de organosilicio que contiene insaturación alifática terminal. Se describe en la patente de EE.UU. 3.419.593, incorporada en la presente memoria por referencia. El catalizador más preferido es un complejo neutralizado de cloruro platinoso y diviniltetrametildisiloxano, como se describe por ejemplo en la patente de EE.UU. 5.175.325.

Se pueden usar alternativamente catalizadores de rutenio tales como RhCl₃(Bu₂S)₃ y compuestos carbonílicos de rutenio tales como 1,1,1-trifluoroacetilacetato de rutenio, acetilacetato de rutenio y dodecacarbonil-trirutenio o un 1,3-cetoenolato de rutenio.

Otros catalizadores de hidrosililación adecuados para usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, catalizadores de rodio, tales como [Rh(O₂CCH₃)₂]₂, Rh(O₂CCH₃)₃, Rh₂(C₈H₁₅O₂)₄, Rh(C₅H₇O₂)₃, Rh(C₅H₇O₂)(CO)₂, Rh(CO)[Ph₃P](C₅H₇O₂), RhX⁴₃[(R³)₂S]₃, (R²₃P)₂Rh(CO)X, (R²₃P)₂Rh(CO)H, Rh₂X⁴₂Y²₄, H_aRh_bolefina_cCl_d, Rh(O(CO)R³)_{3-n}(OH)_n en la que X⁴ es hidrógeno, cloro, bromo o yodo, Y² es un grupo alquilo, tal como metilo o etilo, CO, C₈H₁₄ o 0,5 C₈H₁₂, R³ es un radical alquilo, radical cicloalquilo o radical arilo y R² es un radical alquilo, un radical arilo o un radical sustituido con oxígeno, a es 0 ó 1, b es 1 ó 2, c es un número entero de 1 a 4 incluidos, y d es 2, 3 ó 4, n es 0 ó 1. También se puede usar cualquier catalizador de iridio adecuado tal como Ir(OOCCH₃)₃, Ir(C₅H₇O₂)₃, [Ir(Z)(En)₂]₂, o [Ir(Z²)(Dien)₂]₂, en los que Z² es cloro, bromo, yodo o alcoxi, En es una olefina y Dien es ciclooctadieno.

Se pueden añadir componentes adicionales a la reacción de hidrosililación que se sabe que potencian dichas reacciones. Estos componentes incluyen sales tales como acetato de sodio que tiene un efecto de tamponamiento en combinación con catalizadores basados en platino.

La cantidad de catalizador de hidrosililación que se usa no está estrechamente limitado, siempre que haya suficiente cantidad para acelerar una reacción entre el polioxietileno que tiene un grupo hidrocarburo insaturado en cada extremo molecular y el organopolisiloxano terminado en SiH a temperatura ambiente o a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. La cantidad exacta necesaria de este catalizador dependerá del catalizador particular usado y no se puede predecir fácilmente. Sin embargo, para los catalizadores que contienen platino, la cantidad puede ser tan pequeña como una parte en peso de platino por cada millón de partes en peso de los componentes de polioxietileno que tienen un grupo hidrocarburo insaturado en cada extremo molecular y el organopolisiloxano terminado en SiH. El catalizador se puede añadir en una cantidad de 10 a 120 partes en peso por un millón de partes de los componentes de polioxietileno que tienen un grupo orgánico insaturado en cada extremo molecular y el organopolisiloxano terminado en SiH, pero típicamente se añade en una cantidad de 10 a 60 partes en peso por un millón de partes del polioxietileno que tienen un grupo orgánico insaturado en cada extremo molecular y el

organopolisiloxano terminado en SiH. Las presentes composiciones también se pueden curar y/o reticular mediante un catalizador de reacción de hidrosililación en combinación con un organohidrogenosiloxano como agente de curado en lugar de un peróxido orgánico, con la condición de que cada molécula de polímero contiene al menos dos grupos insaturados adecuados para la reticulación con el organohidrogenosiloxano. Estos grupos típicamente son grupos alqueno, lo más preferiblemente grupos vinilo. Para realizar el curado de la presente composición, el organohidrogenosiloxano debe contener más de dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula. El organohidrogenosiloxano puede contener, por ejemplo, aproximadamente 4-20 átomos de silicio por molécula, y tener una viscosidad de hasta aproximadamente 10 Pa.s a 25°C. Los grupos orgánicos unidos a silicio presentes en el organohidrogenosiloxano pueden incluir grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, de 1-4 átomos de carbono, que por otra parte carecen de insaturación etilénica o acetilénica.

Cuando el material que contiene silicio es un organopolisiloxano que tiene al menos dos grupos Si-H, típicamente, el procedimiento se lleva a cabo usando una relación molar de aproximadamente 1:1 de polisiloxano que contiene $\equiv\text{Si-H}$ y el material que contiene la insaturación. Se espera que se puedan también preparar materiales útiles llevando a cabo el procedimiento con un exceso del polisiloxano que contiene $\equiv\text{Si-H}$ o el material que contiene insaturación, pero esto se consideraría un uso menos eficaz de estos materiales. Típicamente, el material que contiene insaturación se usa con un ligero exceso para asegurar que se han consumido todos los SiH en la reacción.

Cuando se requiera, el polímero obtenido se puede bloquear en los extremos como medio para regular el peso molecular del polímero y/o añadir funcionalidad. Los agentes bloqueadores de extremos adecuados incluyen silanos que tienen 1 grupo capaz de dar reacciones de tipo adición con los grupos terminales en el polímero diluido. Cuando la reacción de adición es una reacción de hidrosililación, el silano puede contener un constituyente insaturado, pero preferiblemente contiene un grupo Si-H. Además del uno o más grupos Si-H, los silanos preferidos pueden incluir un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo cetoximato, un grupo amino, un grupo amido, un grupo amido ácido, un grupo aminoxi, un grupo mercapto, un grupo alquenoilo y similares. Entre estos, los grupos alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, aminoxi, mercapto y alquenoilo son preferidos. Los ejemplos prácticos del hidruro de silicio son halogenosilano, triclorosilano, metildiclorosilano, dimetilclorosilano y fenildiclorosilano; alcoxisilanos, tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano y fenildimetoxisilano; aciloxisilanos tales como metildiacetoxisilano y fenildiacetoxisilano; y cetoximatosilanos, tales como bis(dimetilcetoximato)metilsilano y bis(ciclohexilcetoximato)metilsilano. Entre ellos son preferidos los halogenosilanos y alcoxilsilanos. Los silanos particularmente preferidos incluyen, por ejemplo, metildimetoxisilano ($\text{H-Si}(\text{-CH}_3)(\text{-OCH}_3)_2$).

Los grupos hidrolizables que se pueden introducir usando bloqueadores de extremos y donde se requieran reacciones posteriores, incluyen $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-(\text{R}^4)\text{Si}(\text{OH})_2$, $-(\text{R}^a)_2\text{SiOH}$, $-\text{R}^a\text{Si}(\text{OR}^b)_2$, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_3$, $-\text{R}^a_2\text{SiOR}^b$ o $-\text{R}^a_2\text{Si-R}^c\text{-SiR}^d(\text{OR}^b)_{3-p}$, en los que cada R^a representa independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (y preferiblemente es metilo); cada grupo R^b y R^d es independientemente un grupo alquilo o alcoxi, en el que los grupos alquilo tienen adecuadamente hasta 6 átomos de carbono; R^c es un grupo hidrocarburo divalente que puede estar interrumpido con uno o más espaciadores siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 ó 2.

(IV) EXTENSIÓN DE CADENA

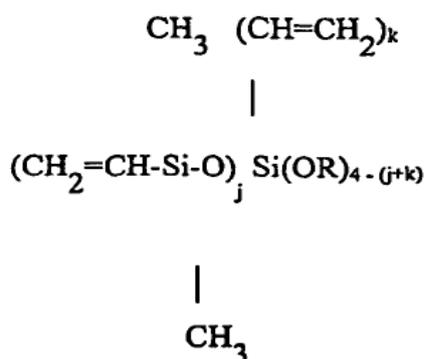
En este caso, más que añadir extensor de cadena en una composición final de polímero previamente preparada, el extensor se mezcla en el polímero durante una etapa de polimerización de extensión de la cadena antes de la introducción de los otros constituyentes de la composición sellante. Típicamente, el material de partida polimérico es un organopolisiloxano que tiene grupos terminales adecuados para la interacción con los materiales extensores de cadena elegidos. Típicamente, los grupos terminales del polímero son hidrolizables o adecuados para una reacción de adición (típicamente hidrosililación) y el material extensor de la cadena se elige basándose en que tienen grupos reactivos adecuados que extenderán la cadena de polímero. Los materiales extensores de cadena preferidos para los polímeros que extienden la cadena que tienen grupos terminales hidroxilo y/o hidrolizables son como se han descrito en lo que antecede.

Para los polímeros previamente formados con grupos terminales alqueno o SiH adecuados para reacciones de adición por una ruta de hidrosililación, los extensores de cadena incluyen por ejemplo:

Un silano que comprende dos grupos alqueno, un dihidrosilano, un polidialquilsiloxano que tiene un grado de polimerización de 2 a 25 y al menos un enlace Si-alqueno por grupo terminal;

Un polidialquilsiloxano que tiene un grado de polimerización de 2 a 25 y al menos un enlace Si-H por grupo terminal y en el que cada grupo alquilo comprende independientemente de 1 a 6 átomos de carbono;

Compuestos organosilícicos con la fórmula general



en la que R es como se ha descrito en lo que antecede, j es 1, 2 ó 3, k es 0 ó 1, y j+k es 2 ó 3,

ilustrados con compuestos que tienen las siguientes fórmulas (ViMe₂SiO)₂SiVi(OMe)₁, (ViMe₂SiO)₁SiVi(OMe)₂, (ViMe₂SiO)₂SiVi(OEt)₁, (ViMe₂SiO)₁SiVi(OEt)₂, (ViMe₂SiO)₃Si(OMe)₁, (ViMe₂SiO)₂Si(OMe)₂, (ViMe₂SiO)₃Si(OEt)₁ y (ViMe₂SiO)₂Si(OEt)₂.

Como se usa en la presente memoria, Vi representa un grupo vinilo, Me representa un grupo metilo y Et representa un grupo etilo.

El catalizador usado para catalizar la reacción de extensión de cadena está determinado por la reacción que se va a llevar a cabo. Cuando la reacción que se produce es una reacción de condensación, se puede usar cualquier catalizador de condensación adecuado descrito en lo que antecede. Cuando la reacción que se produce es una reacción de hidrosililación, se puede usar cualquier catalizador de hidrosililación descrito en lo que antecede.

Cuando se requiere que el polímero contenga grupos terminales hidrolizables, se pueden usar agentes bloqueadores de los extremos descritos antes en relación con la condensación, para obtener los grupos terminales adecuados. Cuando se requiere que el polímero contenga grupos terminales que puedan reaccionar por adición, se pueden usar los agentes bloqueadores de extremos descritos antes en relación con la poliadición, para obtener grupos terminales adecuados.

El procedimiento se puede llevar a cabo de forma discontinua o de forma continua en cualquier mezclador adecuado. En el caso de una policondensación, el agua generada se puede separar por secado químico usando, p. ej., silanos hidrolizables tales como metiltrimetoxisilano o por separación física usando técnicas de evaporación, coalescencia o centrifugación.

La extensión de cadena puede tener lugar a cualquier temperatura y presión adecuadas para el procedimiento referido en modos de operación discontinuo o continuo, según se prefiera. Así pues, en el caso de métodos catalizados por fosfazeno, la polimerización puede tener lugar a temperaturas entre 50°C y 200°C, más preferiblemente entre 80°C y 160°C. Además, con el fin de facilitar la separación de los subproductos formados durante la condensación, por ejemplo, agua, HCl o alcohol, la condensación y/o equilibrio de los compuestos organosilícicos se puede llevar a cabo a una presión inferior a 80 kPa. Los métodos alternativos para la separación de los subproductos de condensación incluye la separación mediante secado químico usando, p. ej., silanos hidrolizables tales como metiltrimetoxisilano (cuando sea adecuado) o por separación física usando técnicas de evaporación, coalescencia o centrifugación.

El procedimiento se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua en cualquier mezclador adecuado. En el caso de una policondensación, el agua generada se puede separar por secado químico usando, p. ej., silanos hidrolizables tales como metiltrimetoxisilano o por separación física usando técnicas de evaporación, coalescencia o centrifugación.

La invención se describirá ahora mediante un ejemplo. Para la comparación, el extensor usado en todos los ejemplos y ejemplos comparativos, salvo que se indique lo contrario, era HYDROSEAL® G250H, un aceite mineral de corte hidrotratado (n-para 7%, iso-para 51% y nafténico 42%) producido por Total Fina. Todos los valores de viscosidad se midieron a 25°C salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Extensión de cadena usando dibutilacetoxisilano

Producción del polímero

Se pusieron 50 g de polidimetilsiloxano terminado en dimetihidroxi que tenía una viscosidad de 80.000 mPa.s a 25°C en un recipiente adecuado. Se añadieron 0,2 g de dibutoxiacetoxisilano (DBDAc) y 500 ppm en peso (con respecto al polímero) de catalizador de diacetato de dibutilestano junto con una cantidad estequiométrica de agua para

hidrolizar los grupos acetoxi en el DBDAc. En cuanto se detectó un aumento de viscosidad en la viscosidad inicial, se introdujeron 50 g de extensor en la mezcla de reacción y se siguió la variación de viscosidad hasta que la viscosidad del producto alcanzó un máximo.

Formulación sellante

5 El sellante polimérico resultante (muestra 1) se formuló con 86,485% en peso de polímero producido como se ha descrito antes, 5% en peso de una mezcla al 50% de reticulador metiltriaxetoxisilano y etiltriacetoxisilano, 8% en peso de sílice de combustión, 0,5% en peso de poli(PO)(EO) (modificador de la reología) y 0,015% de catalizador diacetato de dibutilestaño. Las propiedades del sellante se muestran en la tabla 1.

10 Se llevó a cabo la prueba de adherencia (7dTA) para mostrar que una perla de sellante se unía satisfactoriamente a una placa de vidrio estándar que se dejaba curar a 23°C y 50% de humedad relativa durante 7 días. La adherencia se ensayó después del periodo de curado, tirando de las perlas a 90° y después se valoró el fallo como sigue:

0: fallo adhesivo - poca adherencia

1: fallo en el límite o modo mixto (adhesivo/cohesivo) - adherencia aceptable

2: fallo cohesivo - excelente adherencia

15 El ensayo de adherencia (7H₂O) se llevó a cabo para mostrar que una perla de sellante se unía satisfactoriamente a una placa de vidrio estándar después de dejarla curar a 23°C y 50% de humedad relativa durante 7 días y después posteriormente 7 días en agua. Se tiró de la perla de sellante como en la prueba de adherencia (7dTA).

20 Se llevó a cabo el curado en pruebas de profundidad para determinar cómo de abajo de la superficie había endurecido el sellante en 24 y 72 horas, llenando un recipiente adecuado (evitando la introducción de bolsas de aire) con sellante, curando el sellante contenido en el recipiente durante un periodo de tiempo adecuado a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) y aproximadamente 50% de humedad relativa. Después del tiempo adecuado de curado, la muestra se retira del recipiente y se mide la altura de la muestra curada.

TABLA 1

Propiedades estándar	Método de prueba	Muestra 1	
Tiempo de secado al tacto (min)	ASTM D2377-94	24	
Penetración (mm/10*3 s)	ASTM D217-97	170	
Curado en profundidad 24 h (mm/24 h)		1,5	
Curado en profundidad 72 h (mm/72 h)		1,7	
Densidad relativa (kg/l)	ASTM D1475-98	0,94	
Resistencia a la tracción (lámina de 2 mm) (MPa)	ASTM D412-98a	0,6	
Elongación en la rotura (%)	ASTM D412-98a	1047	
Módulo al 100% (MPa)	ASTM D638-97	0,13	
Dureza	(Shore A) ASTM D2240-97	5	
Pruebas de adherencia		7dTA	7H₂O
	vidrio	2	2

Ejemplo 2

25 El polímero se produjo en un reactor discontinuo de laboratorio que tiene una pala de mezclado que mezcla una mezcla a la misma velocidad (en el siguiente ejemplo 179 revoluciones por minuto (RPM) de forma continua variando la potencia en línea con el cambio de viscosidad y por lo tanto usando el siguiente procedimiento:

30 Se introdujeron 0,42 kg de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidroxi (70 mPa.s) en el mezclador y se agitaron añadiendo secuencialmente 21 g de catalizador DBSA y 0,56 kg de diluyente, mientras se continuaba agitando a 179 RPM. La viscosidad del polímero se siguió midiendo la corriente (mA) necesaria para mantener la velocidad de rotación de la pala a 179 RPM. Se continuó mezclando hasta que la viscosidad empezó a disminuir, momento en el que el catalizador se neutralizó con una amina (p. ej., trietanolamina al 0,5 - 1,0%). El peso molecular medio numérico de polímero de polidimetilsiloxano preparado era 170.000, determinado usando el método ASTM D5296-

05 basándose en equivalentes de peso molecular de poliestireno. La tabla 2 muestra la formulación del polímero.

TABLA 2

	Muestra 2
Viscosidad del polímero diluido (mPa.s) a 25°C	19.000
% en peso de organopolisiloxano	39,3
% en peso de diluyente	58,9
% en peso de DBSA	1,5
% en peso de monoetanolamina	0,3

5 El polímero de organopolisiloxano diluido resultante se usó como el componente polimérico en una formulación sellante de acetoxi preparada mezclando el polímero diluido como se ha preparado antes con los otros ingredientes de la composición. Las propiedades físicas del sellante resultante (muestra 2) se compararon con las de una formulación sellante de acetoxi extendida producida de forma tradicional, que tenía una viscosidad de 80.000 mPa.s a 25°C (Comp. 1) usando un polímero polimerizado en ausencia de material diluyente. La tabla 2 muestra la formulación del sellante de acetoxi producido.

TABLA 3

	Muestra 2	Comp. 1
% en peso total de polímero extendido	86,385	-
% en peso de organopolisiloxano (mezclado con diluyente después de polimerización)		56,385
% en peso de diluyente (mezclado con polímero)	-	30
% en peso de triacetoxisilano	5	5
% en peso de sílice de combustión (superficie específica 150 m ² /g (BET))	8,6	8,6
Acetato de dibutilestano	0,015	0,015

10 Propiedades físicas del sellante

Se llevaron a cabo las pruebas estándar de propiedades físicas para comparar las propiedades de las dos formulaciones sellantes después de curado (tabla 4). La prueba de adherencia se llevó a cabo como se ha descrito en lo que antecede en el ejemplo 1.

TABLA 4

	Método de prueba	Muestra 1	Comp. 1
Densidad relativa	ASTM D1475-98	0,90	0,97
Velocidad de extrusión (g/min)	ASTM D2452-94	594	700
Resistencia a la tracción (Mpa)	ASTM D412-98a	1,16	2,08
Elongación en la rotura (%)	ASTM D412-98a	1098	480
Módulo al 100% (Mpa)	ASTMD638-97	0,13	0,44
Dureza (Shore A)	ASTM D2240-97	2,00	13
Adherencia al vidrio (1)		2 (pasa)	2 (pasa)
Adherencia al vidrio (2)		2 (pasa)	2 (pasa)

15 Se observará que el sellante de acetoxi hecho de acuerdo con la presente invención tiene una serie de ventajas frente a la formulación de la técnica anterior, por ejemplo tiene un contenido de diluyente mayor para una reología similar (50% frente a 30%). El procedimiento de mezclado durante la preparación del sellante se simplifica

5 significativamente porque no se requiere etapa de mezcla para mezclar el polímero y el diluyente. El sellante resultante muestra un aumento de la elasticidad como puede verse a partir de la elongación en la rotura mayor de 1000%. Esta formulación de sellante permite el uso de polímeros que habrían tenido viscosidades sustancialmente intratables si no fuera por la presencia de diluyente durante el procedimiento de polimerización, p. ej., 3.400.000 mPa.s, sin ninguna dificultad de manejo significativa y el hecho de que la composición sellante no curada resultante tiene una densidad relativa significativamente menor permite al fabricante llenar más cartuchos de sellante u otros envases por kg de sellante producido.

EJEMPLO 3

10 Se prepararon dos formulaciones de sellante de acetoxi (muestras 3 y 4) usando un polímero preparado de acuerdo con la presente invención, y se compararon las propiedades físicas con las de una formulación de sellante de acetoxi extendida producida de forma tradicional que tenía una viscosidad de 80.000 (mPa.s) (comp. 2).

15 Se prepararon las muestras 3 y 4 de polímero diluido por polimerización de organopolisiloxanos cíclicos que tienen la fórmula $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ con un catalizador de base de fosfazina en presencia de fluido de hidrocarburos Isopar® P (vendido por Exxonmobil Corporation) como extensor que tiene un punto de ebullición inicial de 235°C y un punto de ebullición final de 265°C (ASTM D 86) y una viscosidad de 3.0 mPa.s. (ASTM D 445). El polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo se usó como bloqueador de extremos y el fosfato de sililo se seleccionó como agente neutralizante. Las formulaciones de polímeros se muestran en la tabla 5.

TABLA 5: FORMULACIÓN POLIMÉRICA EXTENDIDA

	Muestra 3	Muestra 4
Temperatura de polimerización	100°C	120°C
$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ (% en peso)	78,394	59,795
polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo 70 mPa.s a 25°C (% en peso)	1,60	0,20
Extensor (% en peso)	20	40
Catalizador de base de fosfazeno (% en peso)	0,0035	0,0028
Fosfato de sililo (% en peso)	0,0025	0,0022

20 La tabla 6 muestra el monómero residual que queda en la composición después de completarse la reacción de polimerización, junto con detalles del peso molecular del polímero obtenido tanto para la muestra 3 como la muestra 4 (ASTM D5296-05). El monómero residual se puede separar del polímero si es necesario, puesto que su punto de ebullición es significativamente menor que el del diluyente. El punto de ebullición de $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ es 175°C.

TABLA 6

	Muestra 1	Muestra 2
$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ residual (% en peso)	7,3	11,3
Peso molecular medio numérico (Mn)	195.335	255.394
Peso molecular medio ponderado (Mw)	429.789	561.100

25 Se preparó una composición de sellante de organopolisiloxano a partir de los polímeros extendidos resultantes descritos en la tabla 3 anterior. Las muestras 3 y 4 en la tabla 7 se prepararon a partir de las muestras 3 y 4 de polímero en la tabla 6, respectivamente. En este caso, se añadió una cantidad adicional de extensor al polímero extendido para reducir más la viscosidad. Los detalles de las composiciones para las formulaciones de sellante tanto preparadas de acuerdo con la invención como en el ejemplo preparativo, se proporcionan en la tabla 7.

TABLA 7

	Muestra 3	Muestra 4	Comp. 2
% en peso total de polímero extendido	43,2	43,3	-
Organopolisiloxano terminado en hidroxilo 80.000 mPa.s a 25°C (% en peso) (mezclado con diluyente después de polimerización)	-	-	56,4
Diluyente (mezclado con polímero después de polimerización) (% en peso)	43,2	43,3	30
Triacetoxisilano (% en peso)	5	5	5
Sílice de combustión (superficie específica 150 m ² /g (BET)) (% en peso)	8,585	8,585	8,585
Acetato de dibutilestano (% en peso)	0,015	0,015	0,015

PROPIEDADES FÍSICAS DEL SELLANTE

Las pruebas de las propiedades físicas estándar se hicieron de acuerdo con el ejemplo 1 anterior, salvo que se indique lo contrario y los resultados se proporcionan en la tabla 8.

5

TABLA 8: PROPIEDADES FÍSICAS DEL SELLANTE

	Método de prueba	Muestra 3	Muestra 4	Comp. 2
Densidad relativa	ASTM D1475-98	0,92	0,90	0,97
Penetración (mm/10)	ASTM D217-97	152	180	300
Resistencia a la tracción (Mpa)	ASTM D412-98a	4,34	4,98	2,08
Elongación en la rotura (%)	ASTM D412-98a	> 1000	> 1000	480
Módulo al 100% (Mpa)	ASTM D638-97	0,12	0,09	0,44
Dureza Shore A	ASTM D2240-97	4	1	13
Adherencia al vidrio (7H ₂ O)		2 (pasa)	2 (pasa)	2 (pasa)
Adherencia al vidrio (7dTA)		2 (pasa)	2 (pasa)	2 (pasa)

10

Se observará que el sellante de acetoxi hecho de acuerdo con la presente invención tiene una serie de ventajas frente a la formulación de la técnica anterior. El sellante resultante muestra un aumento de la elasticidad como puede verse a partir de la elongación en la rotura mayor de 1000%. Esta formulación de sellante permite el uso de polímeros que habrían tenido viscosidades sustancialmente intratables si no fuera por la presencia de diluyente durante el procedimiento de polimerización, sin ninguna dificultad de manejo significativa, y el hecho de que la composición sellante no curada resultante tiene una densidad relativa significativamente menor permite al fabricante llenar más cartuchos de sellante u otros envases por kg de sellante producido.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición curable con humedad capaz de curar en un cuerpo elastómero que comprende
- (a) un polímero diluido que comprende
- (i) un polímero que contiene silicona de fórmula
- 5
$$X-A-X^1$$
- en la que X y X¹ se seleccionan independientemente de grupos sililo que contienen uno o más sustituyentes condensables por grupo, y A es una cadena polimérica que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) (ASTM D5296-05) de al menos 132.000; y un grado de polimerización de al menos 1800.
- (ii) un extensor y/o plastificante orgánico, cuyo polímero diluido se obtiene por polimerización en presencia
- 10 de dicho extensor y/o plastificante orgánico
- (b) un agente de reticulación adecuado que comprende al menos dos grupos que pueden reaccionar con los grupos condensables en el polímero diluido,
- (c) un catalizador de condensación adecuado y opcionalmente
- (e) una o más cargas.
- 15 2.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque A es una cadena polimérica de siloxano, una cadena polimérica orgánica, una cadena copolimérica de siloxano o una cadena copolimérica de bloques de siloxano/orgánicos.
- 3.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque X¹ o X son grupos sililo que comprenden sustituyentes que terminan en hidroxilo o hidrolizables, tales como -Si(OH)₃, -(R^a)Si(OH)₂, -(R^a)₂SiOH, -R^aSi(OR^b)₂, -Si(OR^b)₃, -R^a₂SiOR^b o -R^a₂Si-R^c- SiR^d_p(OR^b)_{3-p}, en los que cada R^a representa independientemente un grupo alquilo, en particular que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; cada grupo R^b y R^d es independientemente un grupo alquilo o alcoxi, en el que los grupos alquilo tienen adecuadamente hasta 6 átomos de carbono; R^c es un grupo hidrocarburo divalente que puede estar interrumpido con uno o más espaciadores siloxano que tienen hasta seis átomos de silicio; y p tiene el valor 0, 1 ó 2.
- 20 4.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el extensor y/o plastificante se selecciona de uno o más del grupo de
- polidimetilsiloxano terminado en trialkilsililo;
- poliisobutilenos (PIB),
- ésteres de fosfato y polialquilbencenos,
- 30 ésteres de alquilenbencenos lineales y/o ramificados de ácidos monocarboxílicos alifáticos.
- 5.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el extensor se selecciona de uno o más del grupo que comprende
- hidrocarburos monoinsaturados lineales o ramificados tales como alquenos lineales o ramificados o mezclas de los mismos, que contienen de 12 a 25 átomos de carbono; y/o fracciones de aceite mineral que comprende aceites
- 35 minerales lineales (n-parafínicos), aceites minerales ramificados (isoparafínicos) y/o aceites minerales cíclicos (nafténicos) y mezclas de los mismos.
- 6.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de reticulación es uno o más silanos o siloxanos que contienen grupo aciloxi, grupos cetoximino y el catalizador es un catalizador de estaño.
- 40 7.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente de reticulación es uno o más silanos o siloxanos que contienen grupo alcoxi y grupos alquenoiloxi, y el catalizador es un titanato o circonato o un titanato o circonato quelado.
- 8.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un material de carga que comprende una o más cargas de refuerzo finamente divididas, tales como sílice de combustión, sílice precipitada y carbonato de calcio de superficie específica alta y/o cargas de refuerzo
- 45 tales como cuarzo triturado, tierra de diatomeas, sulfato de bario, óxido de hierro, dióxido de titanio, negro de carbón, talco o wollastonita.
- 9.- Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero

diluido se obtiene por polimerización en el extensor y/o plastificante por una de las siguientes rutas:

(vi) condensación

(vii) apertura de anillo/equilibrio

(viii) poliadición y

5 (ix) extensión de cadena

en la que, cuando se requiera, los polímeros resultantes de las rutas de polimerización anteriores se pueden rematar para proporcionar los grupos terminales hidrolizables requeridos.

10.- Sellantes de juntas, adhesivos, cuerpos moldeados, revestimientos y juntas formadas en el sitio que se pueden obtener por curado de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

10 11.- Un método de sellado de un espacio entre dos unidades, comprendiendo dicho método aplicar una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como se ha descrito antes y hacer o dejar que la composición cure.

12.- Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en sellantes de juntas, adhesivos, cuerpos moldeados, revestimientos y juntas formadas en el sitio.