

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 599**

51 Int. Cl.:

C09J 183/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

F02F 11/00 (2006.01)

F16J 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010 E 10734154 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2440628**

54 Título: **Procedimiento de sellado y de ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor**

30 Prioridad:

12.06.2009 FR 0902851

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

11.12.2013

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69486 Lyon Cedex 03, FR**

72 Inventor/es:

**MALIVERNEY, CHRISTIAN y
IRELAND, TANIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 433 599 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

Procedimiento de sellado y de ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de sellado y de ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor mediante elastómeros de siliconas preparados a partir de composiciones de siliconas que no contienen catalizador metálico, tal como el estaño por ejemplo, y que reticula mediante reacciones de policondensación en presencia de agua (por ejemplo humedad ambiente). Los elastómeros de siliconas preparados a partir del procedimiento según la invención presentan:

- una velocidad de fraguado (reticulación sobre al menos 2 mm en 24 horas) adaptada a las necesidades de las aplicaciones, y
- 10 - buenas propiedades de resistencia mecánica tales como la resistencia a la ruptura, el módulo al 100% de alargamiento y la dureza shore, y
- una buena resistencia al envejecimiento en unos fluidos agresivos químicamente, tales como los utilizados por ejemplo en un grupo motopropulsor, en este caso los aceites de motor, los lubricantes para caja de cambios y puente, las mezclas aceite/gasolina, los líquidos de refrigeración, los carburantes o los líquidos anticongelantes.
- 15 Por "líquido de refrigeración", se entiende cualquier líquido termoportador utilizado para evacuar las calorías de un sistema mecánico o electrónico.

Se conocen las composiciones de siliconas reticulables de elastómero para formar unas juntas de estanqueidad. En efecto, son convenientes en particular para la formación de juntas de estanqueidad *in situ*, que son formadas directamente durante el ensamblaje de los elementos, en particular en el campo del automóvil.

20 Entre las composiciones de siliconas reticulables de elastómero conocidas para este tipo de aplicación, las que reticulan a partir de una temperatura ambiente forman una categoría que atrae toda la atención ya que no necesitan la instalación de horno consumidor de energía.

25 Estas composiciones de siliconas son clasificadas en 2 grupos distintos: las composiciones monocomponentes (RTV-1) y las composiciones bi-componentes (RTV-2). El término "RTV" es el acrónimo para "Room Temperature Vulcanising".

Durante la reticulación, el agua (bien aportada por una humedad atmosférica en el caso de las RTV-1, o bien introducida en una parte de la composición en el caso de las RTV-2, permite la reacción de policondensación, que conduce a la formación de la red elastómera.

30 Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando están expuestas a la humedad del aire. Muy frecuentemente, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son por lo tanto catalizadas por un catalizador apropiado.

35 En cuanto a las composiciones bicomponentes (RTV-2), estas son comercializadas y almacenadas en forma de dos componentes, conteniendo un primer componente los materiales poliméricos de base, y conteniendo el segundo componente el catalizador. Los dos componentes son mezclados durante el uso y la mezcla reticula en forma de un elastómero relativamente duro. Estas composiciones de dos componentes son bien conocidas y están en particular descritas en la obra de Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, 2ª edición en las páginas 395 a 398.

Estas composiciones comprenden generalmente al menos 3 ó 4 ingredientes diferentes:

- 40 - un polímero de silicona reactivo (con funciones de tipo hidroxilo o pre-funcionalizadas por un silano a fin de presentar unos extremos alcoxi),
- un agente de reticulación, generalmente un silano, un silicato o un polisilicato,
- un catalizador de condensación, y
- eventualmente agua (en el caso de RTV-2).

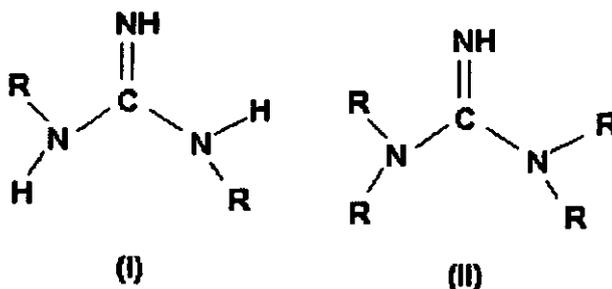
45 Muy frecuentemente, el catalizador de condensación es a base de un compuesto orgánico de estaño. En efecto, ya se han propuesto numerosos catalizadores a base de estaño como catalizador de reticulación de RTV-1 y RTV-2. Unos catalizadores de policondensación clásicos comprenden unos compuestos de dialquilestaño, en particular unos dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como el dilaurato y el diacetato de dibutilestaño, los compuestos de titanato de alquilo tales como el tetrabutilo o el tetraisopropiltitanato, y los quelatos de titanio (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Sin embargo, los catalizadores a base de alquilestano, a pesar de ser muy eficaces, generalmente incoloros, líquidos y solubles en los aceites de siliconas presentan el inconveniente de ser tóxicos (CMR2 tóxicos para la reproducción).

5 Con el objetivo de sustituir estos catalizadores, la solicitud internacional WO-2004/020525 describe unas composiciones de siliconas monocomponentes (RTV-1) utilizadas para preparar unas masillas o unos adhesivos que reticulan en frío cuando están expuestos a la humedad del aire y que comprende además unos componentes habituales:

- un reticulante (D) específico y esencial, que es un silano con funciones 1-metilviniloxi conocido por su fuerte reactividad comparada con la de los reticulantes clásicos, y

10 - unos catalizadores que son unos derivados orgánicos con función iminas de fórmulas (I) o (II) siguientes:



siendo R un radical específico seleccionado entre los grupos siguientes: metilo, isopropilo, fenilo y ortotolilo. Unos ejemplos de estos derivados orgánicos de tipo imina son la 1,3-difenilguanidina, la 1,3-di-o-tolilguanidina, la 1,3-dimetilguanidina y la 1,1,3,3-tetrametilguanidina, que es el derivado preferido.

15 Estos derivados presentan la particularidad de poseer una función imina no sustituida, es decir una función de tipo C=NH. Se señala que un reticulante clásico de tipo trialcoxisilano, componente (E), siempre se utiliza en asociación con el reticulante (D), que es un silano conocido por su fuerte reactividad debido a la presencia de funciones de tipo 1-metilviniloxi.

20 Sin embargo, el problema asociado a la utilización de los catalizadores orgánicos con función iminas descritos en la solicitud internacional WO 2004 1020525 es que deben ser utilizados en presencia de reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silanos con funciones 1-metilviniloxi), es decir que unos reticulantes clásicos de estructuras simples, que son ampliamente utilizados en las formulaciones RTV-I o RTV-II, tales como, por ejemplo, los alquiltrialcoxisilanos, los silicatos de alquilo o los polisilicatos de alquilo, no se pueden asociar a ellos sin la presencia obligatoria de un reticulante muy reactivo tal como el silano con funciones 1-metilviniloxi. En efecto, sin la presencia
25 de este silano muy reactivo, la reticulación de la composición de elastómero es entonces insuficiente y no permite obtener buenas propiedades mecánicas. Así, el derivado 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), que está presentado en el modo de realización preferido de esta solicitud de patente, cuando se utiliza con un reticulante clásico, tal como por ejemplo un polisilicato de alquilo, y sin la presencia de un silano reactivo con función metilviniloxi, en un RTV monocomponente (RTV-I), la reticulación del sistema es entonces insuficiente y no puede generar un elastómero de
30 silicona.

Por otra parte, el documento EP 1 939 257 A1 describe unos compuestos amina únicamente como catalizadores de condensación de polímeros orgánicos.

35 Para un desarrollo duradero, parece por lo tanto necesario encontrar nuevas composiciones de siliconas que reticulan a la temperatura ambiente, a fin de formar unas juntas de estanqueidad de siliconas con la ayuda de catalizadores, no tóxicos, y utilizables al mismo tiempo en la reticulación de las composiciones que forman unos elastómeros a partir de formulaciones mono- o bi-componentes.

40 Durante su fraguado, la junta forma en primer lugar una piel superficial (fraguado de superficie), después la reticulación debe proseguirse hasta el centro hasta el endurecimiento completo (fraguado de fondo). La cinética de fraguado es un criterio esencial de estas juntas. Por lo tanto, es de gran interés poder disponer de composiciones monocomponentes reticulables hasta que tiene una cinética de fraguado tan rápida como sea posible.

Es importante que estos catalizadores puedan ser utilizables con una amplia gama de reticulantes habitualmente utilizados en la química industrial de las siliconas.

45 Además, frente a una industria del transporte en plena evolución, se ven aparecer nuevas restricciones relacionadas con el aumento de los rendimientos de los motores, el aumento de las temperaturas de funcionamiento, con la disminución del consumo de carburante y con la disminución de la frecuencia de mantenimiento.

Así, los formuladores de fluidos motopropulsores (aceite de motor, lubricante para caja de cambios y puente, mezcla aceite/gasolina, líquido de refrigeración, carburante o líquido anticongelante) siguen mejorando los rendimientos de estos productos por la adición de aditivos cada vez más eficaces. La cantidad de aditivos incorporados en estos productos aumenta cada vez más, lo que tiene por efecto aumentar su agresividad química frente a los elementos flexibles, por ejemplos las juntas de estanqueidad, presentes en los dispositivos en los que estos productos son utilizados.

Por lo tanto, existe una necesidad creciente de encontrar un nuevo procedimiento de sellado y de ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor que utiliza elastómeros de siliconas preparados a partir de una composición de organopolisiloxano que no contiene estaño y que presenta una buena resistencia al contacto con los diferentes fluidos utilizados en estos grupos motopropulsores.

Así, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer un procedimiento que utiliza una composición de organopolisiloxano que no contiene estaño y que se endurece en un elastómero de silicona en presencia de humedad con una cinética de fraguado en superficie rápida, seguida de un fraguado de fondo completo, a fin de preparar unos elastómeros de siliconas útiles para el sellado y el ensamblaje de elementos de un grupo moto-propulsor.

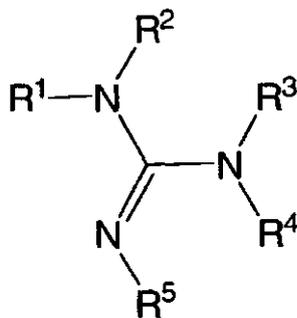
Otro objetivo es proponer un nuevo procedimiento de sellado y de ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor mediante juntas de siliconas que tienen una buena resistencia al contacto con los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor y preparados a partir de composiciones de siliconas que utilizan unos catalizadores no tóxicos.

Estos objetivos, entre otros, son alcanzados por la presente invención, que se refiere a un nuevo procedimiento de sellado y de ensamblaje de al menos un componente de un grupo moto-propulsor que comprende las etapas a) a d) siguientes:

a) se prepara una composición X poliorganosiloxano reticulable de elastómero mediante reacciones de policondensación, que no contienen catalizador metálico y que comprende:

- una base de silicona B que comprende al menos un aceite poliorganosiloxano reticulable por reacción de policondensación, a fin de formar un elastómero de silicona, y

- una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A, que es un compuesto orgánico no sililado y que responde a la fórmula general (I):



(I)

en la que,

- los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 , idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el ciclo sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamina o alquilguanidina,

- los radicales R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden estar unidos de dos en dos a fin de formar un ciclo alifático de 3, 4, 5, 6 ó 7 eslabones, eventualmente sustituido con uno o más sustituyentes, y

- con la condición suplementaria que los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 no comprendan ningún átomo de silicio,

b) se aplica dicha composición poliorganosiloxano X sobre al menos una zona de contacto de dicho componente de manera continua o discontinua, y eventualmente en forma de un cordón,

c) se deja reticular dicha composición de poliorganosiloxano X de elastómero de silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua a fin de formar una junta de estanqueidad perfilada sobre una pieza, y

d) se ensambla dicho componente con otro componente del grupo moto-propulsor de manera que la junta formada asegura el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo moto-propulsor.

Así, los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 no son átomos de hidrógeno.

5 Para alcanzar este objetivo, la solicitante tiene el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que la utilización de una composición de poliorganosiloxano X que comprende el catalizador de policondensación A según la invención permite preparar según el procedimiento de la invención, unos elastómeros de siliconas que tienen una cinética de fraguado en superficie notablemente rápida, seguida de un fraguado de fondo completo, a fin de preparar unos elastómeros de siliconas que permiten el sellado y el ensamblaje de los componentes o de los elementos utilizados en un grupo moto-propulsor.

10 Además, los elastómeros de siliconas utilizados en el procedimiento según la invención presentan la ventaja de mantener buenas propiedades mecánicas, incluso cuando están en contacto prolongado con fluidos agresivos en el plano químico, tales como los utilizados por ejemplo en un grupo motopropulsor.

15 Como ejemplo de fluidos agresivos en el plano químico, se pueden citar por ejemplo: los aceites para motor, los lubricantes para caja de cambios y puente, las mezclas aceites/gasolina, los líquidos de refrigeración, los carburantes y los líquidos anticongelantes.

20 Igualmente, es mérito de los inventores haber vencido el prejuicio técnico, tal como se enseña por ejemplo en la solicitud internacional WO 2004/020525, que requería que, hasta ahora, los catalizadores parecidos en términos de estructura, tales como la 1,3-difenilguanidina, la 1,3-di-o-tolilguanidina, la 1,3-dimetilguanidina o la 1,1,3,3-tetrametilguanidina debían estar asociados a reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silanos con funciones 1-metilviniloxi), para reticular unas formulaciones de tipo RTV.

25 Los compuestos no sililados según la invención y que responde a la fórmula general (I) son unas guanidinas penta-sustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices de siliconas. Las guanidinas no sililadas según la invención son utilizadas en los sistemas de siliconas para reticular a cantidades muy bajas, y permiten según el contenido adaptar los tiempos de trabajo a la aplicación, garantizando al mismo tiempo excelentes durezas de los elastómeros obtenidos, así como una excelente estabilidad térmica que elimina así los problemas relacionados con los fenómenos de reversión.

Según un método de realización particular, las etapas c) y d) son sustituidas respectivamente por las etapas c1) y d1) siguientes:

30 c1) se ponen en contacto la o las zonas que contienen dicha composición X no reticulada con una superficie de contacto del otro componente del grupo motopropulsor y se ensamblan los dos componentes del grupo moto-propulsor, y

d1) se deja reticular dicha composición poliorganosiloxano X de elastómero de silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua, a fin de formar una junta de estanqueidad fluida que asegura el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo motopropulsor.

35 En el campo del automóvil, los elastómeros de siliconas son frecuentemente utilizados en forma de juntas de siliconas. El término "juntas de siliconas" abarca varios tipos de juntas de estanqueidad, a saber las juntas "fluidas" (JF) también denominadas juntas aplastadas y las juntas perfiladas sobre pieza (JPP) también denominadas "junta con forma".

40 Las juntas "fluidas" (JF) son generalmente formadas tras la aplicación de un cordón pastoso de las composiciones sobre la zona de contacto entre 2 elementos metálicos o plásticos a ensamblar. El cordón pastoso se deposita en primer lugar sobre uno de los elementos y después el otro elemento se aplica sobre el primero; de esto resulta un aplastamiento del cordón antes de que se transforme en elastómero. Este tipo de juntas se dirige a ensamblajes que no deben ser habitualmente desmontados (juntas de cárter de aceite, juntas de cárter de distribución, etc.).

45 Las juntas "perfiladas sobre pieza" (JPP) son utilizadas en particular en el sector del transporte y del automóvil, para aplicaciones de estanqueidad sobre todas las piezas de motor que exigen una desmontabilidad, tales como a título de ejemplo, la tapa de la culata, la bomba de aceite, la bomba de agua, la caja de agua, el cárter de aceite, el cárter de distribución, la guía de embrague. Las "juntas perfiladas sobre pieza" (JPP) están generalmente formadas tras la aplicación de un cordón pastoso de las composiciones sobre la zona de contacto entre 2 elementos a ensamblar. Sin embargo, después del depósito del cordón pastoso sobre uno de los elementos, se deja reticular el cordón de elastómero y después se aplica el segundo elemento sobre el primero. De ello resulta que tal ensamblaje es fácilmente desmontable ya que el elemento que está aplicado sobre el que ha recibido la junta no adhiere a esta junta. Por otra parte, la junta, por su carácter elastomérico, se adapta a las irregularidades de las superficies a rejuntrar, por lo tanto es inútil mecanizar cuidadosamente las superficies que deben ser puestas en contacto las unas de las otras y apretar con fuerza los ensamblajes obtenidos. Estas particularidades permiten suprimir en cierta medida, las juntas de fijación, de las correas, de las nervaduras destinadas habitualmente a rigidizar y reforzar los elementos de ensamblajes. La "junta perfilada sobre pieza" es generalmente un cordón cerrado de elastómero de

silicona de sección ovoide depositado según un perfil bien definido y que debe asegurar la estanqueidad de dos (o varias) piezas desmontables.

5 Como las composiciones utilizadas en el procedimiento según la invención se endurecen rápidamente a temperatura ambiente e incluso en un medio cerrado, resulta que las juntas de estanqueidad de siliconas que derivan del endurecimiento de estas composiciones pueden ser preparadas en condiciones de fabricación industrial muy exigentes. Pueden, por ejemplo, ser fabricadas sobre las cadenas de montaje habituales de la industria del automóvil provistas de un aparato automático de depósito de las composiciones. Este aparato automático posee muy frecuentemente un cabezal mezclador y un tubo de depósito, desplazándose este según el perfil de las juntas a fabricar. Las composiciones, fabricadas y distribuidas por medio de este aparato tienen preferentemente un tiempo de endurecimiento bien ajustado para, por un lado, evitar fraguados en masa en el cabeza mezcladora y, por otro lado obtener una reticulación completa después del final del depósito del cordón pastoso sobre las piezas a rejuntar. Estas juntas "con forma" son convenientes más especialmente para las juntas de cubre-balancines, de tapa de cajas de cambios, de correas de distribución e incluso de cárteres de aceite.

El componente puede ser de naturaleza diversa y variada, de vidrio, de plástico, de metal, etc.

15 Según otro método de realización particular del procedimiento según la invención, el componente del grupo moto-propulsor se selecciona entre el grupo constituido por: una culata, un cárter de aceite, una tapa de culata, un cárter de distribución, una barra de palier, un bloque cilindro motor, una caja de cambios, una bomba de agua, una caja de reaspiración de los gases del cárter, un filtro de agua, un filtro de aceite, una bomba de aceite, una caja que comprende unos componentes electrónicos de un grupo moto-propulsor o un cárter de embrague.

20 De manera general, se aplica la composición de silicona sobre el componente bien en forma de junta continua o discontinua, o bien en forma de capa continua o discontinua. Para formar una capa continua o discontinua, se pueden utilizar las técnicas de depósito o de enducción clásicas.

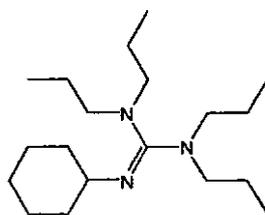
Según un modo de realización preferido, el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado que responde a la fórmula general (I) y en la que:

25 - los radicales R_1 , idénticos o diferentes, y el radical R_3 , se seleccionan, independientemente los unos de los otros, en el grupo constituido por: un radical isopropilo, un radical ciclohexilo y un radical alquilo monovalente lineal o ramificado de C_1 - C_{12} ,

30 - el radical R_2 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un ciclo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamina o alquilguanidina, y

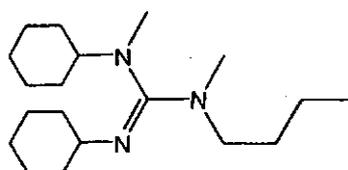
- los radicales R^1 , R^2 , R^3 ó R^4 pueden estar unidos de dos en dos a fin de formar un ciclo alifático de 3, 4, 5, 6 ó 7 eslabones eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes.

Unos catalizadores de policondensación A particularmente preferidos son unos compuestos orgánicos no sililados seleccionados del grupo constituido por los compuestos (A1) a (A3) siguientes:

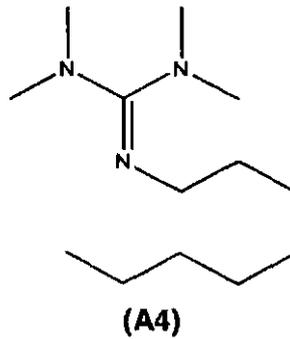
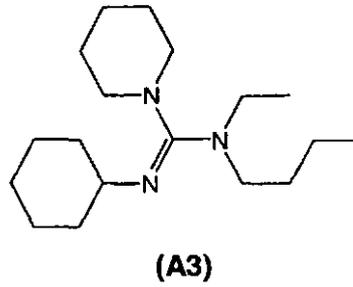


(A1)

35



(A2)



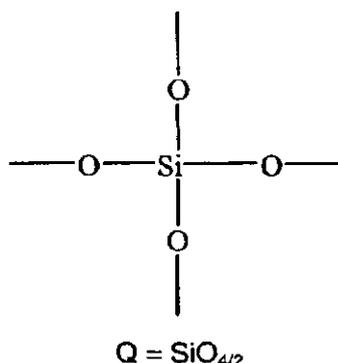
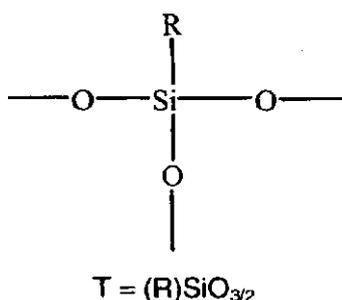
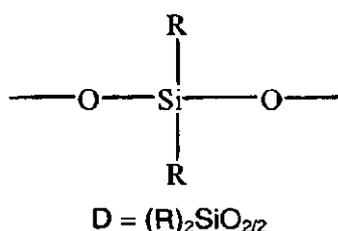
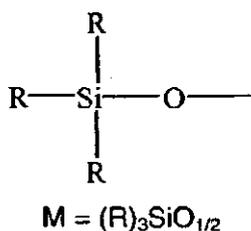
5 Los catalizadores conformes a la presente invención son no reprotóxicos, al contrario de los catalizadores a base de alquilestaño. Además, permiten, tanto para composiciones monocomponentes como bicomponentes, obtener unas juntas de estanqueidad que presentan una resistencia mejorada a los fluidos utilizados en los grupos motopropulsores con respecto a las obtenidas a partir de composiciones clásicas que contienen unos catalizadores con titanio o a base de alquilestaño.

10 La cantidad de catalizadores de policondensación A según la invención está generalmente comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre el 0,1 y el 5%, ya sea una preparación mono o bicomponente.

Descripción de la base de silicona B:

Descripción de la base de silicona B:

15 A continuación en la presente solicitud, se describirán de manera convencional los poliorganosiloxanos lineales, los poliorganosiloxanos de estructura ramificada y las resinas de poliorganosiloxanos con la ayuda de las notaciones habituales siguientes, utilizadas para designar diversas unidades siloxilos de fórmula M, D, T y Q siguientes:



En estas fórmulas, R puede representar diversos grupos hidrocarbonados saturados o insaturados, en particular aromáticos y eventualmente sustituidos por unos heteroátomos, así como grupos no hidrocarbonados.

5 Convencionalmente, en esta notación, los átomos de oxígeno están repartidos entre dos átomos de silicio. Convencionalmente, se indica un grupo R particular citándole como un exponente después del símbolo M, D o T. Por ejemplo M^{OH} representa una unidad M en la que un grupo R es un grupo hidroxilo -OH.

Por "sustancialmente lineal", se debe entender un aceite POS compuesto de unidades siloxilos D que comprende además unas unidades siloxilos T y/o unas unidades siloxilos Q, siendo el número de unidades siloxilos T y Q menor o igual a uno por ciento de átomos de silicio.

10 Las bases de siliconas utilizadas en la presente invención que se reticulan y se endurecen mediante reacciones de policondensación son bien conocidas. La expresión "aceite poliorganosiloxano reticulable por reacción de policondensación" no comprende los polímeros orgánicos que tienen unos grupos siliciados reticulables por policondensación, tales como los descritos por ejemplo en la solicitud de patente EP-A1-1 985666 en la página 4, líneas 7 a 52.

15 Las bases de siliconas según la invención son descritas en detalle en particular en numerosas patentes y están disponibles en el comercio.

Estas bases de siliconas pueden ser mono-componentes, es decir contenidas en un solo envase, y estables al almacenamiento en ausencia de humedad, endurecibles en presencia de humedad, en particular de humedad aportada por el aire ambiente o por el agua generada dentro de la base durante su empleo.

20 A parte de las bases monocomponentes, se pueden utilizar unas bases bi-componentes, es decir contenidas en dos envases, que se endurecen cuando se mezclan las dos partes. Son envasadas después de la incorporación del catalizador en dos fracciones separadas, pudiendo una de las fracciones contener por ejemplo sólo el catalizador según la invención o una mezcla con el agente reticulante.

25 Según otro modo de realización preferido, la composición de poliorganosiloxano X según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por que comprende además una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A según la invención, y tal como se define en la presente solicitud, y una base de silicona B que comprende:

- al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticularse por policondensación o en un elastómero;
- eventualmente al menos un agente de reticulación D;

30 - eventualmente al menos un promotor de adherencia E; y

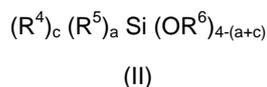
- eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F.

Según un modo de realización particularmente preferido, la composición de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por reacciones de policondensación comprende:

- 5 - para 100 partes en peso de al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación, que es un polímero reactivo α,ω -dihidroxiorganopolisiloxano, cuyos radicales orgánicos son unos radicales hidrocarbonados seleccionados preferentemente entre grupo constituido por: los alquilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; los cicloalquilos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono; los alquénilos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y los cicloalquénilos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono;
- de 0,1 a 60 partes en peso de al menos un agente de reticulación D seleccionado entre grupo constituido por: los polialcoxisilanos y los productos que provienen de la hidrólisis parcial de un polialcoxisilano;
- 10 - de 0 a 60 partes en peso de un promotor de adherencia E, tal como se describe a continuación;
- de 0 a 250 partes en peso, preferiblemente de 5 a 200 partes en peso, de al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F;
- de 0 a 10 partes en peso de agua,
- 15 - de 0 a 100 partes en peso de al menos un polímero poliorganosiloxano lineal no reactivo G que consiste en un homopolímero o copolímero lineal de los cuales, por molécula, los sustituyentes orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes entre sí, unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilos, cicloalquilos, alquénilos, arilos, alquilarilenos y arilalquilenos.
- de 0 a 20 partes en peso de una base colorante o de un agente de coloración H,
- de 0 a 70 partes en peso de resinas de poliorganosiloxanos I, y
- 20 - de 0 a 20 partes de aditivos auxiliares J conocidos por el experto en la materia, tales como unos agentes plastificantes; unos diluyentes orgánicos, unos ralentizadores de reticulación, unos aceites minerales, unos agentes antimicrobianos, unos aditivos de resistencia térmica, tales como los óxidos de titanio, de hierro o de cerio, y
- de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un catalizador de policondensación A según la invención y tal como se define en la presente solicitud.

25 Según otro modo de realización preferido, el aceite poliorganosiloxano C presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi y está preparado *in situ* por reacción, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de litina, de un polidimetilsiloxano ramificado que presenta unos grupos hidroxilos unidos a un átomo de silicio y de fórmula general $M_xD_yQ_z$ (siendo x, y y z unos números enteros) o de un diorganopolisiloxano lineal, que comprende un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio a cada extremo de la cadena, con al menos un polialcoxisilano de fórmula (II)

30 siguiente:



en la que:

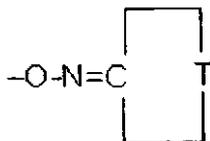
- a es igual a 0, 1 ó 2,
- 35 - c es igual a 0, 1 ó 2,
- la suma a + c es igual a 0, 1 ó 2,
- R^4 representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C_1 a C_{13} , sustituido o no, alifático, cíclico o aromático, pudiendo R^4 ser idéntico a R^5 ,
- 40 - R^5 representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado de C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático, y que puede comprender una función epoxi, amina primaria, secundaria, terciaria, mercapto, y
- R^6 representa un radical orgánico alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono seleccionado en particular entre los radicales alquilo, los radicales alquiléter, los radicales alquiléster, los radicales alquilcetona, los radicales alquíciano y los radicales aralquilo, que tienen de 7 a 13 átomos de carbono, entendiéndose que los grupos alcoxi del silano de fórmula (II) pueden tener cada uno un significado diferente para R^6 o el mismo significado.
- 45 Según otro modo de realización preferido, el aceite poliorganosiloxano C es preferentemente un polímero α,ω -dihidroxipoliorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y 5.000.000 mPa.s a 25°C y el agente de reticulación D es preferentemente un compuesto organosiliciado que tiene más de dos grupos hidrolizables unidos a los átomos de silicio por molécula.

El aceite poliorganosiloxano C puede también ser funcionalizado a nivel de sus extremos por unos radicales hidrolizables obtenidos por condensación de un precursor portador de funciones hidroxilos con un silano reticulante portador de radicales hidrolizables (o por hidrosilación de funciones $\equiv\text{Si-Vinil}$ o $\equiv\text{SiH}$ terminales). También pueden ser considerados unos poliorganosiloxanos ramificados, que comprenden eventualmente unos grupos alquilsililo en el medio y/o al final de la cadena, es decir unos poliorganosiloxanos que presentan unos grupos susceptibles de reaccionar por reacciones de policondensación en el medio y/o al final de la cadena, y unos grupos alquilo "inter-cadena" que unen dos cadenas de poliorganosiloxanos entre sí.

Los agentes de reticulación D son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además, su empleo en las composiciones que se endurecen a partir de la temperatura ambiente es conocido; figura en particular en las patentes francesas FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 y FR-A-2 067 636.

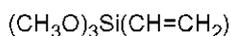
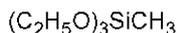
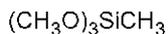
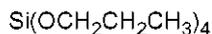
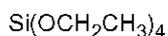
El agente de reticulación D presenta al menos un grupo hidrolizable tal que:

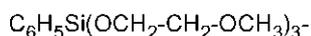
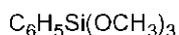
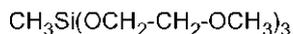
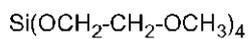
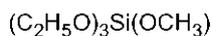
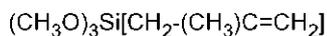
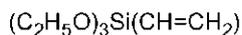
- aciloxi de fórmula $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$
- alcoxi de fórmula $-\text{O}-\text{R}'$
- amino de fórmula $-\text{NR}^1\text{R}^2$
- amido de fórmula $-\text{NR}^1\text{COR}^2$
- alceniloxi de fórmula $-\text{O}-\text{CR}^1=\text{CHR}^2$
- aminoxi de fórmula $-\text{O}-\text{NR}^1\text{R}^2$
- cetiminoxi de fórmula $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$, o



en las que R' representa un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, R¹ y R², idénticos o diferentes, representan unos radicales alquilo o arilo de 1 a 8 átomos de carbono y T un radical alquileno que contiene de 4 a 8 átomos de carbono. Entre los radicales R', R¹ y R², se pueden citar muy particularmente los radicales: metilo, etilo, ciclohexilo y fenilo. Entre los radicales T se pueden citar muy particularmente los de fórmula: $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$ y $-(\text{CH}_2)_6-$.

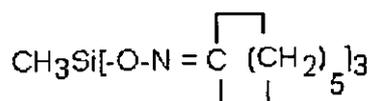
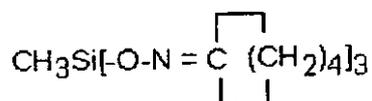
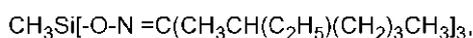
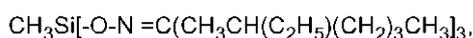
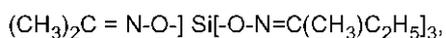
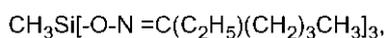
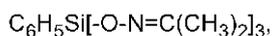
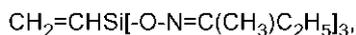
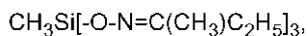
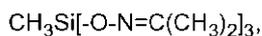
A título de ejemplo de alcoxisilanos, se pueden citar los de fórmula:





Los reticulantes cetiminoxisilano son bien conocidos desde hace mucho tiempo. Están por ejemplo descritos en las patentes francesas FR-A-1 314 649, FR-A-1 371 250, americanas US-A-3 678 003 y US-A-3 986 999, en la patente británica GB-A-1 468 467, en la patente belga BE-A-901 479 y en la patente europea EP-A-157 580.

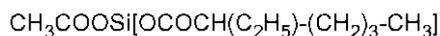
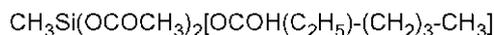
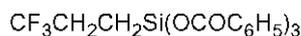
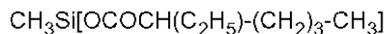
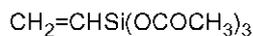
5 A título de ejemplo de cetiminoxisilanos, se pueden citar los de fórmula $\text{CH}_3\text{Si}[-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$,



10 Los reticulantes aciloxisilanos son bien conocidos desde hace mucho tiempo. Están descritos en particular en las patentes US-A-3 077 465, US-A-3 382 205, US-A-3 701 753, US-A-3 957 714, US-A-4 115 356, US-A-4 273 698, FR-A-2 429 811 y FR-A-2 459 820.

A título de ejemplo de aciloxisilanos, se pueden citar los de fórmula: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,





A título de otros ejemplos de agente de reticulación D, se pueden citar:

- los silanos y los productos de hidrólisis parcial de este silano de fórmula general siguiente:



5 en la que:

- los símbolos R^2 , idénticos o diferentes, representan unos radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, unos radicales oxialquileo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, y

- el símbolo R^1 representa un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, un grupo carbocíclico, saturado o insaturado y/o aromático, monocíclico o policíclico, y k es igual a 0, 1 ó 2;

10 Entre los agentes de reticulación D, se prefieren más particularmente los alcoxisilanos, los cetiminosisilanos, los silicatos de alquilo y los polisilicatos de alquilo, en los que los radicales orgánicos son unos radicales alquilados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Como otros ejemplos de agente de reticulación D, se puede citar el polisilicato de etilo o el polisilicato de n-propilo.

15 Se utilizan generalmente de 0,1 a 60 partes en peso de agente de reticulación D para 100 partes en peso de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero.

Así, la composición según la invención puede comprender al menos un promotor de adherencia E tal como, por ejemplo, los compuestos organosilícicos que tiene al mismo tiempo:

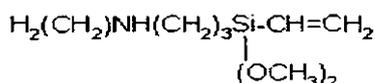
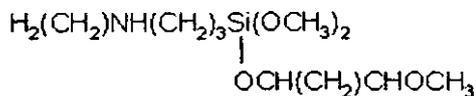
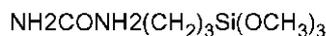
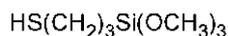
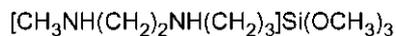
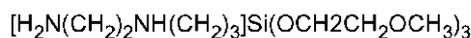
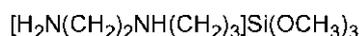
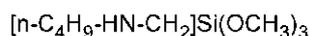
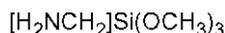
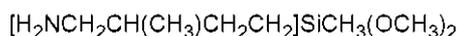
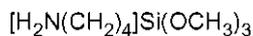
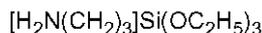
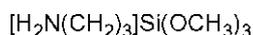
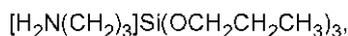
(1) uno o más grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio, y

20 (2) uno o más grupos orgánicos sustituidos por unos radicales que comprenden uno o más átomos de nitrógeno, heteroátomos S u O, unos grupos mercaptano, urea o isocianurato, o seleccionados del grupo de los radicales (met)acrilato, epoxi, y alqueno, y más preferiblemente aún del grupo constituido por los compuestos siguientes, tomados solos o en mezcla:

viniltrimetoxisilano (VTMO),

3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO),

25 metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),



5 o unos oligómeros poliorganosiloxánicos que contienen tales grupos orgánicos a una cantidad superior al 20%.

A estas bases monocomponentes se pueden añadir unos promotores de adherencia E seleccionados por ejemplo entre los compuestos organosiliciados que tienen al mismo tiempo, por un lado, unos grupos orgánicos sustituidos por unos radicales seleccionados del grupo de los radicales amino, ureido, isocianato, epoxi, alqueno, isocianurato, hidantoilo, guanidino y mercaptoéster y, por otro lado, unos grupos hidrolizables, en general unos grupos alcoxi unidos a los átomos de silicio. Ejemplos de tales agentes de adherencia son descritos en las patentes americanas
10 US 3 517 001, US 4 115 356, US 4 180 642, US 4 273 698, US 4 356 116 y en las patentes europeas EP 31 996 y EP 74 001.

Para las bases mono- y bi-componentes, se utilizan como cargas minerales F unos productos muy finamente divididos, cuyo diámetro particular medio es menor que 0,1 μm . entre estas cargas figuran las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica BET es generalmente mayor que 40 m^2/g . Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos más bastamente divididos, de diámetro particular medio mayor que 0,1 μm . Como ejemplos de tales cargas, se puede citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, el carbonato de calcio eventualmente tratado en superficie por un ácido orgánico o por un éster de un ácido orgánico, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, las
15 diferentes formas de alúmina (hidratada o no), el nitruro de boro, el litopono, el metaborato de bario, el sulfato de bario, las microperlas de vidrio; su superficie específica es generalmente menor que 30 m^2/g .

Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie por tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesas FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente
25 inglesa GB-A-1 024 234). Las cargas tratadas encierran, en la mayoría de los casos, del 3 al 30% de su peso de

compuestos organosilícicos. Las cargas pueden estar constituidas de una mezcla de varios tipos de cargas de granulometría diferente; así, por ejemplo, pueden estar constituidas del 30 al 70% de sílice finamente divididas de superficie específica BET mayor que 40 m²/g y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas, de superficie específica menor que 30 m²/g. Estas cargas pueden haber sido tratadas en superficie.

5 La introducción de las cargas tiene por objeto conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que resultan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención.

10 En combinación con estas cargas, se pueden utilizar unos pigmentos minerales y/u orgánicos, así como unos agentes que mejoran la resistencia térmica (sales y óxidos de tierras raras, tales como los óxidos e hidróxidos céricos) y/o la resistencia a la llama de los elastómeros. Por ejemplo, se pueden utilizar los cócteles de óxidos descritos en la solicitud internacional WO 98/29488. Entre los agentes que mejoran la resistencia a la llama, se pueden citar los derivados orgánicos halogenados, los derivados orgánicos del fósforo, los derivados del platino, tales como el ácido cloroplatinico (sus productos de reacción con alcanoles, unos éteres-óxidos), los complejos cloruro platinosos-olefinas. Estos pigmentos y agentes representan juntos como máximo el 20% del peso de las cargas.

15 Otros agentes auxiliares y aditivos habituales pueden ser incorporados a la composición según la invención; estos son seleccionados en función de las aplicaciones en las que se utilizan dichas composiciones.

La base de silicona utilizada para realizar la composición según la invención puede comprender:

- 100 partes de aceites de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero;

- 0 a 20 partes de un agente de reticulación D;

20 - 0 a 20 partes de un promotor de adherencia E; y

- 0 a 50 partes de carga F.

25 Además de los constituyentes principales, se pueden introducir unos polímeros de poliorganosiloxanos lineales no reactivos G con el propósito de actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

30 Estos polímeros de poliorganosiloxanos lineales no reactivos G son bien conocidos; comprenden más especialmente: unos polímeros α,ω -bis(triorganosiloxi)diorganopolisiloxanos de viscosidades de al menos 10 mPa.s a 25°C, formados esencialmente de unidades diorganosiloxi y de como máximo el 1% de unidades monoorganosiloxi y/o siloxi, estando los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio seleccionados entre los radicales metilo, vinilo y fenilo, siendo el 60% al menos de estos radicales orgánicos unos radicales metilo y siendo el 10% como máximo unos radicales vinilo. La viscosidad de estos polímeros puede alcanzar varias decenas de millones de mPa.s a 25°C; comprenden por lo tanto unos aceites de aspecto de fluido a viscoso, y unas gomas de blandas a duras. Están preparados según las técnicas habituales descritas más precisamente en las patentes francesas FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764, FR-A-1 370 884. Se utilizan preferentemente los aceites α,ω -bis(trimetilsiloxi)dimetilpolisiloxanos de viscosidad que va de 10 mPa.s a 1000 mPa.s a 25°C. Estos polímeros, que desempeñan el papel de plastificantes, pueden ser introducidos a razón de como máximo 70 partes, preferentemente de 5 a 20 partes, por 100 partes de aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación.

40 Las composiciones según la invención pueden comprender además ventajosamente al menos una resina de silicona H. Estas resinas de siliconas son unos polímeros de organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el comercio. Presentan, por molécula, al menos dos unidades diferentes seleccionadas entre las de fórmula R^m₃SiO_{1/2} (unidad M), R^m₂SiO_{2/2} (unidad D), R^mSiO_{3/2} (unidad T) y SiO_{4/2} (unidad Q). Los radicales R^m son idénticos o diferentes y se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados que presentan de 1 a 10 átomos de carbono, los radicales vinilo, fenilo, trifluoro-3,3,3-propilo. Preferentemente, los radicales alquilo presentan de 1 a 6 átomos de carbono incluidos. Más particularmente, se pueden citar como radicales R alquilo, los radicales metilo, etilo, isopropilo, tertibutilo y n-hexilo.

45 Como ejemplo de resinas, se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas DT y las resinas MDT.

50 Para fabricar las composiciones conformes a la invención, es necesario en el caso de las composiciones monocomponentes, utilizar un equipo que permita mezclar íntimamente fuera de la humedad, con o sin aportación de calor, los diversos constituyentes fundamentales a los que están eventualmente añadidos los adyuvantes y aditivos antes citados. Es posible mezclar, en primer lugar, los aceites organopolisiloxanos C y las cargas F, y añadir después a la mezcla obtenida los reticulantes D, los compuestos E y el catalizador según la invención. Es asimismo posible mezclar los aceites C, los reticulantes D, los compuestos E y las cargas F, y añadir ulteriormente el catalizador según la invención. Durante estas operaciones, las mezclas pueden ser calentadas a una temperatura comprendida en el intervalo de 50-180°C bajo presión atmosférica o bajo una presión reducida a fin de favorecer la

55

salida de las materias volátiles. Según una variante, unos aceites de siliconas con unidades alcoxi son preparados *in situ* por una reacción de funcionalización de un aceite α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano por reacción con un silano o un polialcoxisilano, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de litina (procedimiento descrito en la solicitud FR-2638752).

5 Las composiciones monocomponentes, conformes a la invención, utilizadas como tales, es decir no diluidas, o en forma de dispersiones en diluyentes, son estables al almacenamiento en ausencia de agua y se endurecen a partir de bajas temperaturas (después de la salida de los disolventes en el caso de las dispersiones) en presencia de agua para formar unos elastómeros.

10 Después del depósito de las composiciones como tales, sobre unos sustratos sólidos, en atmósfera húmeda, se constata que se pone en práctica un proceso de endurecimiento en elastómero, que se efectúa desde el exterior hacia el interior de la masa depositada. Se forma una piel al principio sobre la superficie y después la reticulación se prosigue en profundidad. La formación completa de la piel, que se manifiesta por un tacto no pegajoso de la superficie, necesita un periodo de tiempo de algunos minutos; este periodo depende del grado de humedad relativa de la atmósfera que rodea las composiciones y de la facultad de reticulación de estas.

15 La fabricación de las composiciones bicomponentes conformes a la invención se efectúa igualmente por mezcla de los diversos constituyentes en unos aparatos apropiados. Para obtener unas composiciones homogéneas, es preferible mezclar en primer lugar los polímeros A con las cargas C; el conjunto puede ser calentado al menos durante 30 minutos a una temperatura superior a 80°C, a fin de perfeccionar la humectación de las cargas por los aceites. A la mezcla obtenida, llevada preferentemente a una temperatura inferior a 80°C, por ejemplo del orden de la temperatura ambiente, se pueden añadir los otros constituyentes, es decir los agentes reticulantes, el catalizador y eventualmente unos aditivos y adyuvantes diversos, e incluso agua.

20 Según otro modo de realización particularmente preferido, la composición de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por unas reacciones de policondensación está preparada a partir de un sistema bicomponente que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición X, comprendiendo una de estas partes el catalizador de policondensación A según la invención y tal como se describe en la presente solicitud y el agente de reticulación D, mientras que la otra parte está libre de las especies antes citadas y comprende:

- para 100 partes en peso del aceite (o de los aceites) poliorganosiloxanos C susceptibles de reticular por policondensación en un elastómero, y

30 - de 0,001 a 10 partes en peso de agua.

Según otro modo de realización particularmente preferido, la composición de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por unas reacciones de policondensación se prepara a partir de un sistema monocomponente estable al almacenamiento en ausencia de humedad y que reticula, en presencia de agua, en elastómero, comprende:

35 - al menos un aceite poliorganosiloxano C lineal reticulable que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi, oxima, acilo y/o enoxi, preferentemente alcoxi,

- al menos un agente de reticulación D,

- al menos una carga F, y

- al menos un catalizador de la reacción de policondensación, que es el catalizador de policondensación A según la invención y tal como se describe en la presente solicitud.

40 Unas bases monocomponentes están descritas en detalle, por ejemplo, en las patentes EP 141 685, EP 147 323, EP 102 268, EP 21 859, FR 2 121 289 y FR 2 121 631, citadas en referencia.

Unas bases bicomponentes están descritas en detalle, por ejemplo, en las patentes EP 118 325, EP 117 772, EP 10 478, EP 50 358, EP 184 966, US 3 801 572 y US 3 888 815, citadas como referencia.

45 Según un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, la composición de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por unas reacciones de policondensación comprende una cantidad suficiente de al menos un agente tixotropante K a fin de presentar unas propiedades tixotrópicas.

50 Se entiende, en el sentido de la invención, por composición silicona tixotrópica, una composición que presenta una tixotropía, definida como un comportamiento reológico de una materia sometida a un cizallamiento que lleva a una desestructuración progresiva de dicha materia. La tixotropía es así un fenómeno reversible que permite obtener una composición en forma de gel en reposo que se licua cuando está sometida a una agitación o a un cizallamiento. Un material tixotrópico ve así su viscosidad disminuir cuando el cizallamiento que se le aplica aumenta, y que vuelve a condiciones iniciales de viscosidad cuando se deja de aplicar un cizallamiento, al final de un cierto tiempo (véase la obra Rheology Handbook: "A practical Guide to Rheological Additives", Rheox, Inc., 1998).

La adición de un agente tixotropante K permite controlar la reología de las composiciones de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero y, en particular, permite conferir a estas últimas un comportamiento viscoelástico no fluido.

Los agentes tixotropantes son bien conocidos en el ámbito. Se puede citar a este título los diferentes agentes espesantes orgánicos e inorgánicos utilizados habitualmente en las composiciones de siliconas.

- 5 El agente tixotropante K según la invención se selecciona preferiblemente del grupo constituido por:
- los espesantes inorgánicos, el ácido bórico y los boratos, los titanatos, los aluminatos, los zirconatos;
 - los compuestos que tienen unos grupos hidroxilos;
 - los compuestos a base de polietileno y/o polipropileno;
 - los compuestos que comprenden funciones aminas cíclicas;
- 10 - los compuestos de tipo poliéter o que comprende unos grupos poliéter, y
- las resinas fluoradas, preferentemente a base de polifluoroetileno (PFE) y más preferiblemente aún a base de politetrafluoroetileno (PTFE o teflon[®]).

15 Como compuestos que tienen unos grupos hidroxilos, se pueden citar en particular las siliconas hidrófilas que tienen unos grupos hidroxilos, tales como los polidimetilsiloxanos o polimetilfenilsiloxanos o polidifenilsiloxanos o sus copolímeros con terminaciones dimetilhidroxi; o las resinas siliconas de tipo "MDT" hidroxiladas.

Como compuestos a base de polietileno y/o polipropileno, se pueden citar las ceras cristalinas de polietileno o de polipropileno que tienen eventualmente unos grupos fluorados (Crayvallac[®]).

20 En el sentido de la invención, se entiende por "resina fluorada" cualquier polímero fluorado que contiene uniones C-F (véase por ejemplo la obra "Encyclopedia of Chemical Technology" 4^a edición, 1994, Vol. 11 - p. 621-721) tales como, por ejemplo:

- un polifluoruro de vinilo,
- un polifluoruro de vinilideno,
- un politetrafluoroetileno (PTFE),
- un polimonoclorotrifluoroetileno,
- 25 - un polifluoropoliéter,
- un copolímero de etileno y de tetrafluoroetileno,
- un copolímero de tetrafluoroetileno y de perfluoroviniléter, y
- un copolímero de etilenoperfluoro y de propilenoperfluoro.

30 Otro objeto de la invención consiste en la utilización de la composición de poliorganosiloxano X reticulable en elastómero mediante reacciones de policondensación, y tal como se ha definido anteriormente para preparar unas juntas de siliconas de estanqueidad que tienen una buena resistencia al envejecimiento en fluidos utilizados en un grupo motopulsor.

Otras ventajas y características de la presente invención aparecerán a la lectura de los ejemplos siguientes dados a título ilustrativo no limitativos.

35 Ejemplos

Catalizador (comparativo): PITA SM proporcionado por la compañía Dupont: mezcla del 80% de (iPrO)₂(EAA)₂Ti y del 20% de metiltrimetoxisilano (MTMS), con EAA = etilacetoacetato

I) Preparación de los catalizadores según la invención

(A-2): 1-butil-2,3-diciclohexil-1,3-dimetilguanidina

40 A una solución de 19,12 g de N-metil-N-ciclohexilamina (0,169 moles) en 160 ml de hexano se añaden gota a gota 18,38 g de isocianato de ciclohexilo (0,147 moles) después la mezcla turbia se calienta durante 2h a reflujo, y después se evapora hasta sequedad para dar 35 g de N,N'-diciclohexil-N-metilurea bruto. A una suspensión de 17 g de esta (71,33 mmoles) en 65 ml de tolueno seco, se añaden 12 g de POCl₃ (78 mmoles) sobre 1h, después de algunas horas a 20°C, se añaden 15,5 g de N-butil-N-metilamina (0,178 mmoles) sobre 2h, después de 2h
45 suplementarias a 20°C, se añaden 50 ml de agua. Se añaden entonces 49 g de sosa al 35% enfriando, después se

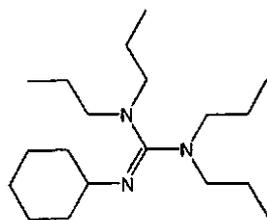
extrae el medio bifásico mediante éter diisopropílico. Después del secado y de la evaporación hasta sequedad, el aceite obtenido, 26,5 g, se destila a 180°C bajo 1 mbar para dar 21,25 g de la guanidina esperada (rendimiento del 97%).

(A-3): N-butil-N'-ciclohexil-N-etilpiperidin-1-carboxamidina

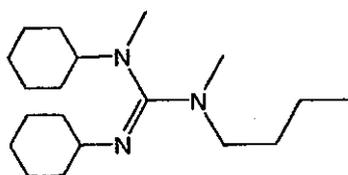
- 5 A una solución de 18,62 g de piperidina (0,219 moles) en 360 ml de hexano, se añaden gota a gota 23,8 g de isocianato de ciclohexilo (0,190 moles) después, la mezcla turbia se calienta durante 2h a reflujo, y después se enfría y se filtra para dar 39,3 g de N-ciclohexilpiperidin-1-carboxamida pura (rendimiento del 98,3%). A una suspensión de 15,05 g de esta (71,6 mmoles) en 65 ml de tolueno seco, se añaden 12 g de POCl_3 (78 mmoles) sobre 1h, después de algunas horas a 20°C, se añaden 18,1 g de N-butil-N-etilamina (0,179 mmoles) sobre 2h, Después de 2h suplementarias a 20°C, se añaden 50 ml de agua. Se añaden entonces 49 g de sosa al 35% enfriando, después se extrae el medio bifásico mediante éter diisopropílico. Después del secado y de la evaporación hasta sequedad, el aceite obtenido, 20 g, se destila a 185°C bajo 1 mbar para dar 17 g de la guanidina esperada (rendimiento del 81%).

II) Preparación de composiciones monocomponentes - Ensayo de empaste - reticulante viniltrimetoxisilano

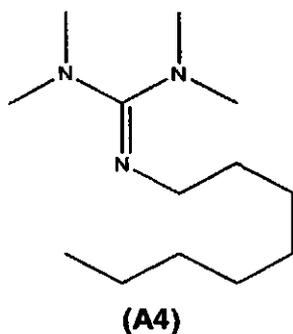
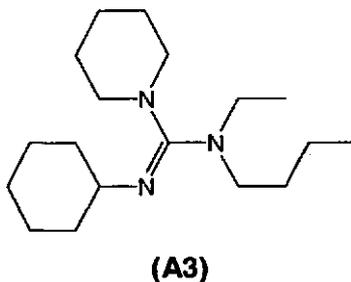
- 15 El empaste utilizado se prepara de la siguiente manera: a una mezcla de 3464 g de un aceite $\alpha\omega$ -dihidroxiado de viscosidad de 20.000 centipoises que contiene 0,066% de OH, y de 120 g de viniltrimetoxisilano bajo agitación, se añaden 16 g de una solución de litina al 2% en peso en el metanol, a continuación, después de 5 minutos, se añaden 400 g de sílice de pirogenación AE55. La mezcla se desvolatiliza a vacío y después se almacena fuera de la humedad.
- 20 Para cada ensayo, el catalizador ensayado se mezcla con 50 g de este empaste, y después el potencial catalítico se evalúa de 3 maneras:
- el tiempo de formación de piel (TFP), tiempo al final del cual se observa una reticulación en superficie, sobre una película de 2mm,
 - la persistencia de un tacto pegajoso a 48h,
 - la dureza (en Shore A) de un cordón de 6 mm de grosor en condiciones reguladas (23°C y 50% de humedad relativa) y sobre tiempos crecientes (2, 3, 4, 7 y 14 días), así como después de 7 días (7D) a temperatura ambiente (TA) seguido de 7 días a 100°C. En las tablas de resultados, el símbolo ">" corresponde a los valores de dureza medidos sobre la parte superior del cordón y el símbolo "<" corresponde a los valores de dureza medidos sobre la parte inferior del cordón menos expuesto al aire ambiente que la parte superior.
- 30 Catalizadores ensayados (A1) a (A4):



(A1)



(A2)



A título comparativo, se han ensayado asimismo:

- un catalizador a base de estaño: el dilaurato de dibutilestaño (DLDBE), y

5 - la 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG).

Tabla I

Catalizadores ensayados	nb eq. 1 eq = 0,70 mM	%p	Barra TFP	Tacto pegajoso a 48h	Dureza Shore A sobre 6 mm											
					2D		3D		4D		7D		14D		7D TA+ 7D 100°C	
					>	<	>	<	>	<	>	<	>	<	>	<
(A-1) Invención	1,5	0,65	19	sí	7	0	12	7	18	13	26	22	31	27	28	27
	3	1,3	12	no	15	4	23	15	27	21	29	24	31	26	30	28
(A-2) Invención	1,5	0,65	14	sí	10	1	13	6			29	22	31	26	31	28
	3	1,3	8	no	21	11	26	18			31	24	28	26	29	27
(A-3) Invención	1,5	0,62	27	sí	8	5	13	5	18	12	27	21	32	26	30	25
	3	1,2	18	no	15	3	23	15	26	21	30	26	32	27	32	27
DLDBE	1,00	0,93	17	no	32	21	33	30	35	31	35	31	31	30	29	25
TMG	4	0,64	2	sí	2	1	2	1	/		4	3	2	1	1	1

La 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) no permite la reticulación del aceite de silicona, pero a concentraciones molares muy superiores a las guanidinas según la invención (A1) a (A3). Las guanidinas (A1) y (A3) según la invención permiten, no sólo adaptando las cantidades hasta valores muy bajos, modular las duraciones de los tiempos de formación de piel y observar al mismo tiempo unos elastómeros muy estables térmicamente que tienen propiedades mecánicas parecidas a las obtenidas con el catalizador con estaño (DLDBE). Además, estos resultados muestran que los catalizadores según la invención (A1) a (A3) no tóxicos conducen a una catálisis más eficaz que los catalizadores a base de tetrametilguanidina (TMG). Los catalizadores según la invención pueden por lo tanto ventajosamente sustituir los catalizadores existentes.

III) Ensayos de resistencia a los aceites de los elastómeros

Se han ensayado las formulaciones siguientes:

III-1) Formulación 1 con catalizador (A1) - Invención

5 En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa" se introducen 1035 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado de viscosidad 20000 mPa.s a 23°C y 36 g de viniltrimetoxisilano (VTMO). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden entonces 4,8 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol en 30 segundos. Sigue una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 120 g de sílice tratada D4 a velocidad de agitación moderada de 160 rpm y dispersados durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. El medio sufre entonces una fase de desgasificación de 8 minutos al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden bajo nitrógeno 3,6 g de catalizador (A1) y se dispersan a 400 rpm durante 5 minutos. El medio sufre una segunda fase de desgasificación de 3 minutos bajo 40 mbar y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos de plásticos cerrados.

III-2) Formulación 2 con catalizador (A4) - Invención

15 Se sigue el mismo procedimiento que aquel descrito para la Formulación 1 pero se añaden 3,6 g de catalizador (A4) en lugar de (A1).

III-3) Formulación 3 y 4 - Comparativos

20 Se prepara un empastado de ensayo de la siguiente manera: a una mezcla de 3464 g de un aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado de viscosidad de 20.000 centipoises que contiene 0,066% de OH, y de 120 g de viniltrimetoxisilano bajo agitación, se añaden 16 g de una solución de litina al 2% en peso en el metanol, después de 5 minutos, se añaden 400 g de sílice de pirogenación AE55. El catalizador de condensación "clásico" a ensayar se añade después en la cantidad del x% en peso, y después la mezcla se desvolatiliza al vacío antes del encartuchado. Los catalizadores de condensación "clásicos" utilizados son:

- DLDBE: dibutilestaño dilaurato de dibutilestaño (formulación 3)

25 - Silano aminado: N-aminoetil-aminopropilmetildimetoxisilano

- TBOT: tetra(butóxido) de titanio (formulación 4)

30 Se aplica sobre un soporte de aluminio de un grupo motopropulsor una junta en forma de una película de 2 mm de grosor preparada por reticulación de las formulaciones a ensayar. Después de 14 días en condiciones controladas (23°C y 50% de higrometría), se mide entonces la dureza Shore A. Después, el soporte que tiene la junta se introduce en un frasco de vidrio de 150 ml lleno de aceite 5W30 diesel (distribuido por la compañía Total). Después del calentamiento a 150°C durante 3 días y de la vuelta a la temperatura ambiente, se mide la dureza Shore A con la ayuda de un durómetro Zwick.

Los resultados obtenidos son consignados en la tabla III siguiente:

Tabla III

	Invención Formulación 1 con catalizador (A1) (0,3% en peso)	Invención Formulación 2 con catalizador (A4) (0,3% en peso)	Comparativo Formulación 3 DLDBE (0,05% en peso)/silano aminado (0,5% en peso)	Comparativo Formulación 4 TBOT (1% en peso)
DSA antes de la inmersión en el aceite	37	34	21	28
DSA después de la inmersión en el aceite	24	20	0	3
DSA residual (%)	65	59	0	17

35

Parece claramente que la resistencia a los aceites visto a través de la DSA residual (%) tras una inmersión prolongada en un aceite motor es particularmente excelente para las 2 juntas obtenidas con las composiciones según la invención que comprenden los catalizadores (A1) y (A4).

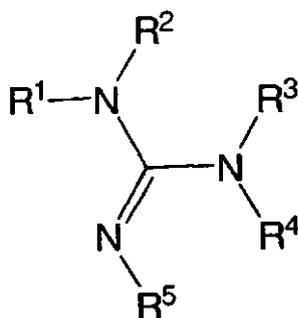
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de sellado y de ensamblaje de al menos un componente de un grupo motopropulsor que comprende las etapas a) a d) siguientes:

5 a) se prepara una composición de poliorganoiloxano X reticulable en elastómero mediante reacciones de policondensación, que no contienen catalizador metálico y que comprende:

- una base de silicona B que comprende al menos un aceite poliorganosiloxano reticulable por reacción de policondensación, a fin de formar un elastómero de silicona, y

- una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A que es un compuesto orgánico no sililado y que responde a la fórmula general (I):



(I)

10

en la que,

- los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 , idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el ciclo sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamina o alquilguanidina,

15

- los radicales R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden estar unidos de dos en dos a fin de formar un ciclo alifático de 3, 4, 5, 6 ó 7 eslabones, eventualmente sustituido con uno o más sustituyentes, y

- con la condición suplementaria que los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 no comprendan ningún átomo de silicio,

20

b) se aplica dicha composición X sobre al menos una zona de contacto de dicho componente de manera continua o discontinua y eventualmente en forma de un cordón,

c) se deja reticular dicha composición poliorganosiloxano X de elastómero silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua, a fin de formar una junta hermética perfilada sobre una pieza, y

25

d) se ensambla dicho componente a otro componente del grupo moto-propulsor de manera que la junta formada asegura el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo moto-propulsor.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas c) y d) son sustituidas respectivamente por las etapas c1) y d1) siguientes:

30

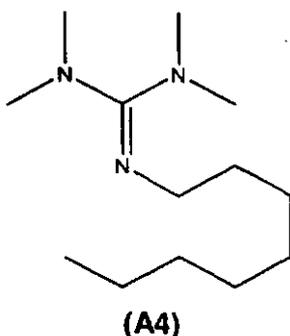
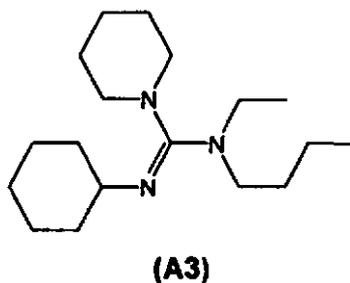
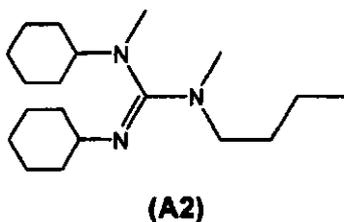
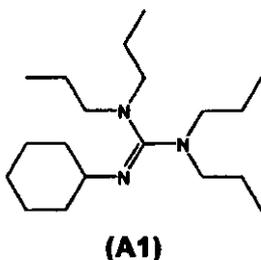
c1) se ponen en contacto la o las zonas que contienen dicha composición poliorganosiloxano X no reticulado con una superficie de contacto del otro componente del grupo motopropulsor y se ensamblan los dos componentes del grupo motopropulsor, y

d1) se deja reticular dicha composición poliorganosiloxano X de elastómero de silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua a fin de formar una junta de estanqueidad fluida que asegura el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo motopropulsor.

35

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente del grupo motopropulsor se selecciona entre el grupo constituido por: una culata, un cárter de aceite, una tapa de culata, un cárter de distribución, una barra de palier, un bloque cilindro motor, una caja de cambios, una bomba de agua, una caja de reaspiración de los gases del cárter, un filtro de agua, un filtro de aceite, una bomba de aceite, una caja que comprende unos componentes electrónicos de un grupo moto-propulsor o un cárter de embrague.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado seleccionado del grupo constituido por los componentes (A1) a (A4) siguientes:



5

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición poliorganosiloxano X reticulable en elastómero mediante reacciones de policondensación comprende una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A, tal como se define según las reivindicaciones 1 ó 5, y una base silícica B que comprende:

10

- al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticularse por policondensación o en un elastómero;
- eventualmente al menos un agente de reticulación D;
- eventualmente al menos un promotor de adherencia E; y
- eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F.

15

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por reacciones de policondensación comprende:

- para 100 partes en peso de al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación, que es un polímero reactivo α,ω -dihidroxidiorganopolisiloxano, cuyos radicales orgánicos son unos radicales

hidrocarbonados seleccionados preferiblemente entre grupo constituido por: los alquilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; los cicloalquilos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono; los alquenos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y los cicloalquenos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono;

- 5 - de 0,1 a 60 partes en peso de al menos un agente de reticulación D seleccionado entre grupo constituido por: los polialcoxisilanos y los productos que provienen de la hidrólisis parcial de un polialcoxisilano;
- de 0 a 60 partes en peso de un promotor de adherencia E tal como se describe a continuación;
- de 0 a 250 partes en peso, preferiblemente de 5 a 200 partes en peso, de al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F;
- de 0 a 10 partes en peso de agua,

- 10 - de 0 a 100 partes en peso de al menos un polímero poliorganosiloxano lineal no reactivo G que consiste en un homopolímero o copolímero lineal de los cuales, por molécula, los sustituyentes orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes entre sí, unidos a los átomos de silicio, se seleccionan entre los radicales alquilos, cicloalquilos, alquenos, arilos, alquilarilenos y arilalquilenos.

- de 0 a 20 partes en peso de una base colorante o de un agente de coloración H,

- 15 - de 0 a 70 partes en peso de resinas de poliorganosiloxanos I, y

- de 0 a 20 partes de aditivos auxiliares J conocidos por el experto en la materia, tales como unos agentes plastificantes; unos diluyentes orgánicos, unos ralentizadores de reticulación, unos aceites minerales, unos agentes antimicrobianos, unos aditivos de resistencia térmica, tales como los óxidos de titanio, de hierro o de cerio, y

- 20 - de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un catalizador de policondensación A tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 6.

7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el que la composición poliorganosiloxano X reticulable en elastómero mediante reacciones de policondensación se prepara a partir de un sistema bicomponente que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición poliorganosiloxano X, con una de estas partes que comprende el catalizador de policondensación A, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 6, y el agente de reticulación D, mientras que la otra parte está libre de las especies antes citadas y comprende:

- 25 - para 100 partes en peso del aceite (o de los aceites) poliorganosiloxanos C susceptibles de reticular por policondensación en un elastómero, y
- de 0,001 a 10 partes en peso de agua.

- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el que la composición poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por reacciones de policondensación se prepara a partir de un sistema monocomponente estable al almacenamiento en ausencia de humedad y que reticula, en presencia de agua, en elastómero, que comprende:

- al menos un aceite poliorganosiloxano C lineal reticulable que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi, oxima, acilo y/o enoxi, preferentemente alcoxi,

- 35 - al menos un agente de reticulación D,

- al menos una carga F, y

- al menos un catalizador de la reacción de policondensación, que es el catalizador de policondensación A tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 6.

- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el aceite poliorganosiloxano C presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi y está preparado *in situ* por reacción, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de litina, de un polidimetilsiloxano ramificado que presenta unos grupos hidroxilos unidos a un átomo de silicio y de fórmula general $M_xD_yQ_z$ (siendo x, y y z unos números enteros) o de un diorganopolisiloxano lineal, que comprende un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio en cada extremo de la cadena, con al menos un polialcoxisilano de fórmula (II) siguiente:

- 45
$$(R^4)_c (R^5)_a Si (OR^6)_{4-(a+c)} \quad (II)$$

en la que:

- a es igual a 0, 1 ó 2,

- c es igual a 0, 1 ó 2,

- la suma $a + c$ es igual a 0, 1 ó 2,
- R^4 representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C_1 a C_{13} , sustituido o no, alifático, cíclico o aromático, pudiendo R^4 ser idéntico a R^5 ,
- 5 - R^5 representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado de C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático, y que puede comprender una función epoxi, amina primaria, secundaria, terciaria, mercapto, y
- R^6 representa un radical orgánico alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono seleccionado en particular entre los radicales alquilo, los radicales alquiléter, los radicales alquiléster, los radicales alquilcetona, los radicales alquilciano y los radicales aralquilo que tienen de 7 a 13 átomos de carbono, entendiéndose que los grupos alcoxi del silano de fórmula (II) pueden tener cada uno un significado diferente para R^6 o el mismo significado.
- 10 10. Uso de la composición poliorganosiloxano X reticulable en elastómero por reacciones de policondensación tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para preparar unas juntas de siliconas de estanqueidad que tienen una buena resistencia al envejecimiento en fluidos utilizados en un grupo motopropulsor.