

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 357**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01)
C07C 279/04 (2006.01)
C07C 279/16 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09724145 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2268743**

54 Título: **Compuestos con estructura guanidina y sus utilizaciones como catalizadores de policondensación de organopolisiloxanos**

30 Prioridad:

28.03.2008 FR 0801707

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

18.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARRANDON, GEORGES;
BLANC, DELPHINE;
MALIVERNEY, CHRISTIAN y
PARISOT, HERVÉ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 543 357 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

Compuestos con estructura guanidina y sus utilizaciones como catalizadores de policondensación de organopolisiloxanos

5 La presente invención se refiere a una composición organopolisiloxánica vulcanizable a partir de la temperatura ambiente en elastómero reticulante por policondensación y que no contiene catalizadores a base de alquilestaño que presentan problemas de toxicidad.

10 La invención se refiere también a nuevos catalizadores de policondensación con estructura guanidina en la química de las siliconas y sus utilizaciones como catalizadores de la reacción de policondensación de organopolisiloxanos.

15 Las formulaciones de los elastómeros que reticulan por policondensación hacen intervenir generalmente un aceite de silicona, generalmente un polidimetilsiloxano, con terminaciones hidroxiladas, eventualmente prefuncionalizadas por un silano a fin de presentar unos extremos alcoxi, un reticulante, un catalizador de policondensación, clásicamente una sal de estaño o un titanato de alquilo, una carga de refuerzo y eventuales otros aditivos como unas cargas de relleno, unos promotores de adherencia, unos colorantes, unos agentes biocidas, etc.

20 Estas composiciones organopolisiloxánicas vulcanizables a partir de la temperatura ambiente son bien conocidas y están clasificadas en 2 grupos distintos: las composiciones monocomponentes (RTV-1) y las composiciones bicomponentes (RTV-2).

25 El término "RTV" es el acrónimo para "Room Temperature Vulcanising" (temperatura ambiente de vulcanización en español).

Durante la reticulación, el agua (o 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 elastomérica.

30 Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando están expuestas a la humedad del aire, es decir que no pueden reticular en un medio confinado. Por ejemplo, las composiciones de siliconas monocomponentes utilizadas como masilla o adhesivos reticulan en frío según un mecanismo de hidrólisis de funciones reactivas del tipo acetoxisilano, cetiminoxisilano, alcoxisilano, etc., seguida por unas reacciones de condensación entre unos grupos silanoles formados y de otras funciones reactivas residuales. La hidrólisis se efectúa generalmente gracias al vapor de agua que se difunde en el material a partir de la superficie expuesta en la atmósfera. Generalmente, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son por lo tanto catalizadas por un catalizador apropiado. Como catalizadores utilizados, se utilizan más frecuentemente unos catalizadores a base de estaño, de titanio, de una amina o unas composiciones de estos catalizadores. Los catalizadores a base de estaño (véase en particular el documento FR-A-2 557 582) y de titanio (véase en particular el documento FR-A-2 786 497) son unos catalizadores que tienen una buena eficacia. Los elastómeros de siliconas monocomponentes de extremos -Si(OR) son a veces designados bajo la denominación de elastómeros alcoxi.

45 En cuanto a las composiciones bicomponentes, están comercializadas y almacenadas en forma de dos componentes, un primer componente que contiene los materiales poliméricos de base y el segundo componente que contiene 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 descritas en particular en la obra de Walter Noll "Chemestry and Technology of Silicones" 1968, 2ª edición en las páginas 395 a 398. Estas composiciones comprenden esencialmente 4 ingredientes diferentes:

- 50 - un polímero reactivo α,ω -dihidroxiorganopolisiloxano,
- un agente de reticulación, generalmente un silicato o un polisilicato,
- 55 - un catalizador de estaño, y
- agua.

60 Generalmente, 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 estas RTV-1 o RTV-2. Unos catalizadores de policondensación clásicos comprenden unos compuestos de dialquilestaño, en particular 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, 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).

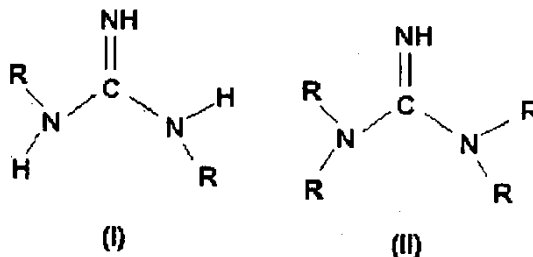
65 Sin embargo, los catalizadores a base de alquilestaño, a pesar de ser muy eficaces, generalmente incoloros,

líquidos y solubles en los aceites de siliconas, presentan el inconveniente de ser tóxicos (CMR2 tóxicos para la reproducción).

Así, la solicitud internacional WO 2004/020525 describe unas composiciones de siliconas monocomponentes (RTV-1) utilizadas como masillas o adhesivos y que reticulan en frío cuando son expuestas 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 a la de los reticulantes clásicos, y

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



siendo R un radical específico seleccionado de 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. Estos derivados presentan la particularidad de poseer una función imina no sustituida, es decir una función de tipo C=NH.

Se hace notar que un reticulante clásico de tipo trialcósilano, componente (E), es siempre utilizado en asociación con el reticulante (D), que es un silano conocido por su fuerte reactividad debida a la presencia de funciones de tipo 1-metilviniloxi.

Sin embargo, el problema asociado a la utilización de los catalizadores orgánicos con función iminas descritos en la solicitud internacional WO 2004/020525 es que deben ser utilizados en presencia de reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silano con funciones 1-metilviniloxi), es decir que unos reticulantes clásicos de estructuras simples, que son muy ampliamente utilizados en las formulaciones RTV-I o RTV-II, tales como, por ejemplo, los alquiltrialcósilanos, los silicatos de alquilo o los polisilicatos de alquilo, no se pueden asociar sin la presencia obligatoria de un reticulante muy reactivo, tal como el silano con funciones 1-metilviniloxi. En efecto, sin la presencia de este silano muy reactivo, la reticulación de la composición en elastómero es entonces insuficiente y no permite obtener buenas propiedades mecánicas. Así, el derivado 1,1,3,3-tetrametilguanidina, que está presente 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 una RTV monocomponente (RTV-1), la reticulación del sistema es entonces insuficiente y no puede generar un elastómero de silicona.

Estos problemas de reactividad del reticulante, por ejemplo en las composiciones de siliconas monocomponentes (RTV-1) son bien conocidos por el experto en la técnica. En efecto, los reticulantes alcóxisilanos más utilizados son los que presentan unos grupos metoxi para sus reactividades intrínsecas. Sin embargo, uno de los problemas asociados a la utilización de este tipo de alcóxisilano es una liberación de metanol, fuente de problemas en un plano de higiene y de seguridad.

Para un desarrollo duradero, parece por lo tanto necesario desarrollar otros catalizadores, no tóxicos, para la reacción de policondensación de los organopolisiloxanos y utilizables al mismo tiempo en la reticulación de las composiciones elastoméricas mono- y bi-componentes. Además, estos catalizadores deben ser utilizables sea cual sea el tipo de reticulante utilizado.

Otro aspecto importante para un catalizador de la reacción de policondensación de los organopolisiloxanos es el tiempo de realización ("pot-life" o "tiempo de trabajo"), es decir el tiempo durante el cual la composición puede ser utilizada después de la mezcla sin que se endurezca. Este tiempo debe ser suficientemente largo para permitir su utilización, pero suficientemente corto para obtener un objeto moldeado manipulable lo más tarde algunos minutos o algunas horas después de su fabricación. El catalizador debe por lo tanto permitir obtener un buen compromiso entre el tiempo de utilización de la mezcla catalizada y el tiempo al final del cual el objeto moldeado es manipulable (estos tiempos dependen de la aplicación considerada como, por ejemplo, el moldeo o la fabricación de juntas). Además, el catalizador debe conferir a la mezcla catalizada un tiempo de extensión que no varíe en función de la duración al almacenamiento.

Parece también necesario proporcionar una composición organopolisiloxánica de dos componentes (RTV-II) que

posean al mismo tiempo las propiedades siguientes:

1) una velocidad de fraguado rápida a temperatura ambiente (en superficie y confinado) conservando al mismo tiempo un tiempo de trabajo suficientemente largo (del orden de algunos minutos) para permitir su utilización,

2) buenas propiedades mecánicas después de la reticulación.

3) una buena extrusionabilidad, y

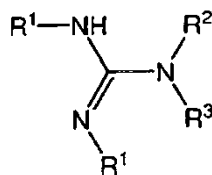
4) una buena resistencia a la "reversión" del elastómero procedente de la reticulación de la composición. En efecto, cuando estos elastómeros están sometidos a un calentamiento inmediatamente o poco después de su reticulación, se produce muy frecuentemente un fenómeno que los especialistas designan bajo el nombre de "reversión". Durante este calentamiento, los elastómeros se licúan en particular en el núcleo. Esta "reversión" puede producirse ya a temperaturas superiores a 80°C. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se produce a temperaturas superiores a 100°C, y es particularmente marcada cuando el calentamiento de los elastómeros se efectúa en ausencia total o casi total del aire, es decir cuando, durante el calentamiento, los elastómeros se encuentran en un sistema totalmente confinado. Esta reversión se traduce en primer lugar en una primera fase por una pérdida de la dureza Shore A, después cuando el tratamiento térmico es mantenido, es seguida por una segunda fase en la que se observa un aumento de nuevo de la dureza Shore A debido a una reticulación residual de los fragmentos generados durante la primera fase. Esta "reversión" constituye por lo tanto un inconveniente muy molesto, en particular para algunas aplicaciones en las que los elastómeros endurecidos son calentados después de la reticulación o son llevados a sufrir unas tensiones térmicas poco después de su reticulación por parte de la aplicación considerada.

Así, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer un catalizador no tóxico pero que siga respondiendo al mismo tiempo a las restricciones de conservación, de realización y de reticulación de los dos tipos de composiciones elastoméricas mono- y bi-componentes, siendo al mismo tiempo utilizable, sea cual sea el tipo de reticulante utilizado.

Otro objetivo esencial de la presente invención es por lo tanto proponer un nuevo catalizador no tóxico que permita tanto, a la humedad del aire, una reticulación en superficie, como también una reticulación en el núcleo lo más completa posible.

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar una composición organopolisiloxánica monocomponente (RTV-I) y de dos componentes (RTV-II) que comprenda un catalizador según la invención y que responda a los criterios enunciados anteriormente y en particular que permita preparar unos elastómeros que tengan una buena resistencia a la reversión.

Estos objetivos, entre otros, se alcanzan por la presente invención que se refiere en primer lugar a una composición organopolisiloxánica que no contiene catalizador metálico y caracterizada por que comprende, por un lado, 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, por otro lado, 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 , 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 anillo sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina,

- el radical R^3 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamino o alquilguanidina,

- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros, eventualmente sustituido con uno o más sustituyentes, y

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

Para alcanzar este objetivo, la solicitante tuvo el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que los compuestos no sililados y que responden a la fórmula general (I) permiten catalizar la reacción de policondensación de los organopolisiloxanos y son utilizables al mismo tiempo en la reticulación de las composiciones elastoméricas mono- y bi-componentes, y esto sea cual sea el tipo de reticulante utilizado.

Es también mérito de los inventores haber vencido el prejuicio técnico, tal como se enseña por ejemplo en la solicitud internacional WO 2004/020525, que manifestaba que, hasta ahora, los catalizadores próximos 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 unos reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silanos con funciones 1-metilviniloxi), para reticular unas formulaciones de tipo RTV.

Los compuestos no sililados según la invención y que responden a la fórmula general (I) son unas guanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,2,3,3-tetrasustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices de siliconas. Las guanidinas no sililadas según la invención se utilizan en los sistemas de siliconas a reticular en 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, eliminando así los problemas relacionados con los fenómenos de reversión.

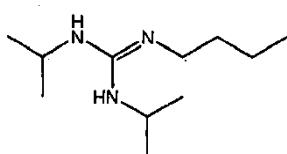
Según un modo de realización preferido, el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado que responde a la fórmula general (I) y en la que:

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

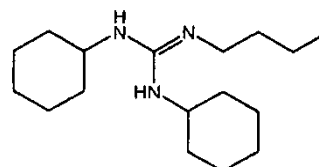
- el radical R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina, y

- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros, eventualmente sustituido con uno o más sustituyentes.

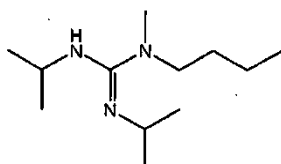
Unos catalizadores de policondensación A particularmente preferidos son unos compuestos orgánicos no sililados seleccionados de entre el grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:



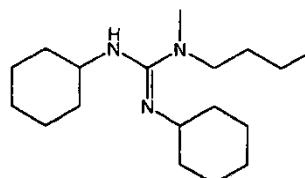
(A1)



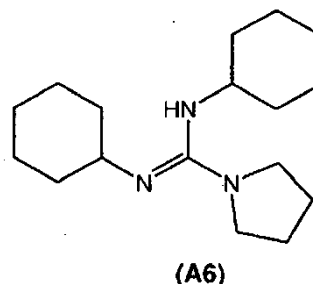
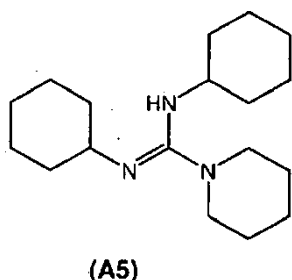
(A2)



(A3)



(A4)



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

Según otro modo de realización preferido, la composición 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, tal como se ha definido anteriormente y una base de silicona B que comprende:

- al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación 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.

Para la realización de la invención, la base silicona B puede comprender:

- por 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 preferentemente de entre el grupo constituido por: los alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; los cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono; los alqueno que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y los cicloalqueno 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 de entre el grupo constituido por: los polialcoxisilanos, los productos que provienen de la hidrólisis parcial de un polialcoxisilano y los polialcoxisilanos,

- de 0 a 60 partes en peso de un promotor de adherencia E tal como se ha descrito anteriormente,

- de 0 a 250 partes en peso, preferentemente de 5 a 200 partes en peso, de al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F,

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

- 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 del cual, por molécula, los sustituyentes orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes entre sí, unidos a los átomos de silicio, se seleccionan de entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alqueno, arilo, alquilarileno y arilalqueno,

- 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 poliorganosiloxano I, y

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

A dicha base silicona B se añaden de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un catalizador de policondensación A según la invención y tal como se ha descrito anteriormente.

La invención se refiere también a un sistema bicomponente precursor de la composición organopolisiloxánica según la invención y tal como se ha descrito anteriormente, siendo dicha composición vulcanizable en elastómero de silicona por unas reacciones de policondensación y se caracteriza por que se presenta en dos partes P1 y P2

distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición, y por que una de estas partes comprende el catalizador de policondensación A según la invención y tal como se ha definido anteriormente como catalizador de la reacción de policondensación de organopolisiloxanos, y el agente de reticulación D, mientras que la otra parte está libre de las especies antes citadas y comprende:

- por 100 partes en peso de aceite (o aceites) poliorganosiloxano(s) C susceptible(s) de reticular por policondensación en un elastómero, y

- de 0,001 a 10 parte(s) en peso de agua.

Otro objeto de la invención consiste en una composición poliorganosiloxánica monocomponente estable al almacenamiento en ausencia de humedad y que reticula, en presencia de agua, en elastómero, caracterizada por que comprende:

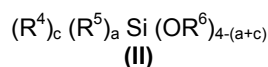
- al menos un aceite poliorganosiloxano C lineal reticulable que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi, oxima, acilo, y/o enoxi, preferentemente alcoxi,

- 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 ha definido anteriormente.

Según un modo de realización preferido, la composición poliorganosiloxánica monocomponente descrita anteriormente se caracteriza por que el aceite poliorganosiloxano C lineal reticulable, que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi, se prepara *in situ* por reacción, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de litina, 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 la fórmula (II) siguiente:



en la que:

- a es igual a 0, 1 o 2,

- c es igual a 0, 1 o 2,

- la suma a + c es igual a 0, 1 o 2,

- R⁴ representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no, alifático, cíclico o aromático, pudiendo R⁴ ser idéntico a R⁵,

- R⁵ representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático, y que puede comprender una función epoxi, amina primaria, secundaria, terciaria mercapto, y

- R⁶ representa un radical orgánico alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono seleccionado en particular de 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 grupo alcoxi del silano de la fórmula (II) pueden tener cada uno un significado diferente para R⁶ o el mismo significado.

Según un modo de realización preferido, es ventajoso que el agente de reticulación D o el polialcoxisilano de la fórmula (II) sean seleccionados de entre el grupo constituido por:

- el viniltrietoxisilano,

- el metiltrietoxisilano,

- el propiltrietoxisilano,

- el 1,2-bis(trietoxisilil)etano,

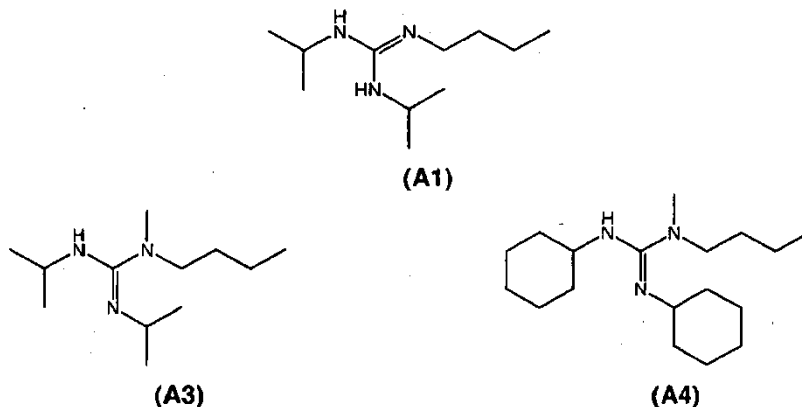
- C₂H₅Si(OC₂H₅)₃, y

- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

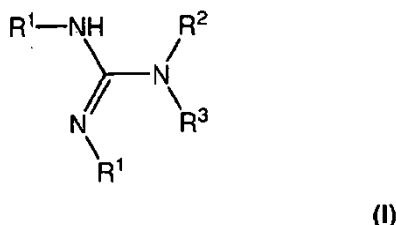
En efecto, con este tipo de reticulante, ya no hay liberaciones de metanol como con el reticulante clásico trimetoxisilano, resolviendo así numerosos problemas de higiene y de seguridad.

Según otro de sus aspectos, la presente invención tiene también por objeto un elastómero obtenido por reticulación y endurecimiento del sistema bi-componente según la invención, tal como se ha definido anteriormente, de la composición poliorganosiloxánica monocomponente según la invención, tal como se ha definido anteriormente o de la composición según la invención tal como se ha definido anteriormente.

Otro objeto de la invención consiste en unos compuestos nuevos de fórmulas:



Otro objeto de la invención consiste en la utilización para catalizar la reacción de policondensación de organopolisiloxanos un catalizador de policondensación A que es un compuesto orgánico no sililado y que responde a la fórmula general (I):



en la que,

- los radicales R^1 , idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, siendo el anillo sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

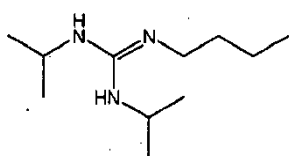
- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina, y

- el radical R^3 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamino o alquilguanidina,

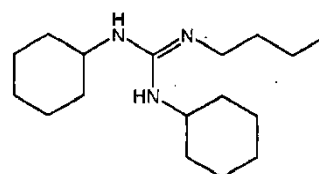
- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6, o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes, y

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

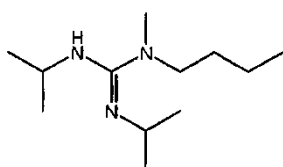
Según un modo de realización preferido, la utilización según la invención para catalizar la reacción de policondensación de organopolisiloxano se hace gracias a la ayuda de un catalizador de policondensación A, que es un compuesto orgánico no sililado seleccionado del grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:



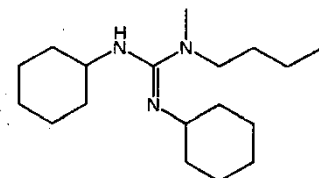
(A1)



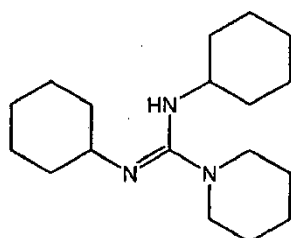
(A2)



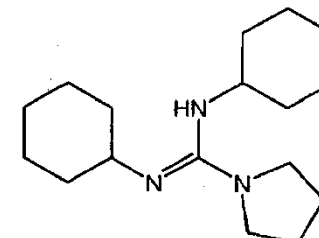
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

Los catalizadores conformes a la presente invención son no tóxicos, contrariamente a los catalizadores a base de alquilestaño. Además, permiten alcanzar, tanto en composiciones monocomponentes como bicomponentes, unas velocidades de policondensación de las siliconas tan elevadas, incluso mejores, como las obtenidas con estos catalizadores a base de alquilestaño.

Descripción de la base de silicona B:

Las bases de siliconas utilizadas en la presente invención que reticular y que endurecen por reacciones de policondensación son bien conocidas. La expresión "base de silicona" no comprende las composiciones que contienen unos polímeros orgánicos que tienen unos grupos silíceos reticulables por policondensación.

Las bases de siliconas según la invención se describen en detalle en particular en numerosas patentes y están disponibles en el comercio.

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

Aparte de las bases monocomponentes, se pueden utilizar unas bases bicomponentes, es decir envasadas en dos envases, que endurecen a partir de la incorporación del catalizador de policondensación según la invención. Son envasadas después de la incorporación del catalizador en dos fracciones separadas, pudiendo una de las fracciones contener sólo, por ejemplo, el catalizador según la invención o una mezcla con el agente reticulante.

La base de silicona B utilizada para realizar la composición según la invención comprende:

- al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación 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.

El aceite poliorganosiloxano C es preferentemente un polímero α,ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y 5.000.000 mPa.s a 25°C y el agente de reticulación D es preferentemente un compuesto

organosilíceo que lleva 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 obtenido por condensación de un precursor que lleva las funciones hidroxilos con un silano reticulante que lleva radicales hidrolizables.

5

Como agente de reticulación (D) se pueden citar:

- los silanos de la fórmula general siguiente:

10



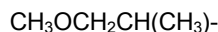
en la que los símbolos R^2 , idénticos o diferentes, representan unos radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, unos radicales oxialquilenos de C_3 - C_6 , el símbolo R^1 representa un grupo hidrocarbonado 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 o 2; y

15

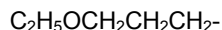
- los productos de hidrólisis parcial de este silano.

Como ejemplo de radicales alcoxialquilenos de C_3 - C_6 se pueden citar los radicales siguientes:

20



25



El símbolo R^1 representa un radical hidrocarbonado de C_1 - C_{10} que abarca:

30

- los radicales alquilo de C_1 - C_{10} tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, octilo, decilo,

- los radicales vinilo, alilo, y

35

- los radicales cicloalquilo de C_5 - C_8 tales como los radicales fenilo, toliilo y xililo.

Los agentes de reticulación D son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además, se conoce su uso en las composiciones que endurecen a partir de la temperatura ambiente; 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.

40

Entre los agentes de reticulación D, se prefieren más particularmente los alquiltrialcoxisilanos, 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.

45

Como otros ejemplos de agentes de reticulación D que pueden ser utilizados, se citan más particularmente los silanos siguientes:

50

- propiltrimetoxisilano,

- el metiltrimetoxisilano,

- el etiltrimetoxisilano,

55

- el viniltriethoxisilano,

- el metiltriethoxisilano,

60

- el propiltriethoxisilano,

-el tetraetoxisilano,

- el tetrapropoxisilano,

65

- el 1,2-bis(trimetoxisilil)etano,

- el tetraisopropoxisilano,

o también: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

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

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

viniltrimetoxisilano (VTMO).

metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

$$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$\begin{array}{c} \text{H}_2(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ | \\ \text{OCH}(\text{CH}_2)\text{CHOCH}_3 \end{array}$$
$$\text{H}_2(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$$

$$\quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad (\text{OCH}_3)_2$$

Para las bases mono- y bi-componentes, se utilizan como cargas minerales F unos productos muy finamente divididos cuyo diámetro particular medio es inferior a 0,1 μm . Entre estas cargas figuran las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica BET es generalmente superior a 40 m^2/g . Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos divididos más bastamente, de diámetro particular medio superior a 0,1 μm . Como ejemplos de tales cargas, se pueden citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, el carbonato de

calcio, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, las diferentes formas de alúmina (hidratada o no), el nitrato de boro, el litopono, el metaborato de bario, el sulfato de bario, las microperlas de vidrio; su superficie específica es generalmente inferior a 30 m²/g.

5 Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie mediante tratamiento con los diversos compuestos organosilíceos habitualmente utilizados para ese uso. Así, estos compuestos organosilíceos 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 inglesa GB-A-1 024 234). Las cargas tratadas contienen, en la mayoría de los casos, del 3 al 30% de su peso de
10 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 sílices finamente divididas de superficie específica BET superior a 40 m²/g y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas de superficie específica inferior a 30 m²/g.

15 La introducción de las cargas tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que derivan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención.

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
20 céricos) y/o la resistencia a la llama de los elastómeros. Por ejemplo, se puede utilizar los cócteles de óxido 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 unos alcoholes, unos éteres-óxidos), los complejos cloruro platinosos-olefinas. Estos pigmentos y agentes representan juntos como máximo el 20% del peso de las
25 cargas.

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

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

- 100 partes de aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero;
- de 0 a 20 partes de un agente de reticulación D;
- de 0 a 20 partes de un promotor de adherencia E; y
- de 0 a 50 partes de cargas F.

40 Además de los principales constituyentes, unos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos G pueden ser introducidos con el objetivo 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.

Estos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos G son bien conocidos; comprenden más especialmente:
45 unos polímeros α,ω -bis(triorganosiloxi)diorganopolisiloxanos de viscosidad 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 de 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;
50 por lo tanto, comprenden unos aceites de aspecto de fluido a viscoso y unas gomas de blandas a duras. Se preparan 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) dimetilpolisiloxano 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
55 partes, por 100 partes de aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación.

Las composiciones según la invención pueden comprender además ventajosamente al menos una resina de silicona H. Estas resinas de silicona son unos polímeros organopolisiloxano ramificados bien conocidos y disponibles en el comercio. Presentan, por molécula, al menos dos unidades diferentes seleccionadas de entre las de fórmula
60 $R'''_3SiO_{1/2}$ (unidad M), $R'''_2SiO_{2/2}$ (unidad D), $R'''SiO_{3/2}$ (unidad T) y $SiO_{4/2}$ (unidad Q). Los radicales R''' son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre los radicales alquilo lineales o ramificados, 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, terciobutilo y n-hexilo. Estas resinas son preferentemente hidroxiladas y tienen en este caso un contenido ponderal en grupo hidroxilo
65 comprendido entre 5 y 500 meq/100 g.

Como ejemplos de resinas, se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas TD y las resinas MDT.

Para fabricar las composiciones conformes a la invención, es necesario en el caso de las composiciones monocomponentes utilizar un equipo que permita mezclar íntimamente, protegido de la humedad, con y sin aportación de calor, los diversos constituyentes fundamentales a los que están eventualmente añadidos los adyuvantes y aditivos antes citados. Todos estos ingredientes pueden ser cargados en el equipo según un orden cualquier de introducción. Así, es posible mezclar en primer lugar los aceites organopolisiloxanos C y las cargas F y añadir después a la pasta 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 presión reducida a fin de favorecer la partida de las materias volátiles.

Las composiciones monocomponentes, conformes a la invención, utilizadas tal cual, es decir no diluidas, o en forma de dispersiones en unos diluyentes, son estables al almacenamiento en ausencia de agua y 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.

Después del depósito de las composiciones tal cual, sobre unos sustratos sólidos, en atmósfera húmeda, se constata que se pone en práctica un proceso de endurecimiento de los elastómeros, se efectúa desde el exterior hacia el interior de la masa depositada. Al principio, se forma una telilla en la superficie y después la reticulación se continúa en profundidad. La formación completa de la telilla, que se traduce por un tacto no pegajoso de la superficie, necesita un periodo de tiempo de algunos minutos; dependiendo este periodo del porcentaje de humedad relativa de la atmósfera que rodea las composiciones y de la facultad de reticulación de estas.

Por otra parte, el endurecimiento en profundidad de las capas depositadas, que debe ser suficiente para permitir el desmoldeado y la manipulación de los elastómeros formados, necesita un periodo de tiempo más largo. En efecto, este periodo depende no sólo de los factores citados anteriormente para la formación del tacto no pegajoso, sino también del grosor de las capas depositadas, grosor que se escalona generalmente entre 0,5 mm y varios centímetros. Las composiciones mono-componentes pueden ser empleadas para múltiples aplicaciones, como la mampostería en la industria de la construcción, el ensamblaje de materiales diversos (metales, materiales plásticos, cauchos naturales y sintéticos, madera, cartón, loza, ladrillo, cerámica, vidrio, piedra, hormigón, elementos de albañilería), el aislamiento de conductores eléctricos, el revestimiento de circuitos electrónicos, la preparación de moldes que sirven para la fabricación de objetos de resinas o espumas sintéticas.

La fabricación de las composiciones bi-componentes conformes a la invención se efectúa también mediante la mezcla de los diversos constituyentes en aparatos apropiados. Para obtener unas composiciones homogéneas, es preferible mezclar en primer lugar los polímeros A con las cargas C; el conjunto se puede calentar 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.

Las composiciones conformes a la invención se pueden utilizar para múltiples aplicaciones como la mampostería y/o el encolado en la industria de la construcción, la industria del transporte (por ejemplo: automóvil, aeroespacial, ferroviaria, marítima y aeronáutica), el ensamblaje de los materiales más diversos (metales, materiales plásticos, cauchos naturales y sintéticos, madera, cartones, policarbonato, loza, ladrillo, cerámica, vidrio, piedra, hormigón y elementos de albañilería), el aislamiento de conductores eléctricos, el revestimiento de circuitos electrónicos y la preparación de moldes que sirven para la fabricación de objetos de resinas o espumas sintéticas.

Así, otro objeto de la invención consiste en un sistema bicomponente precursor de la composición organopolisiloxánica según la invención y tal como se ha definido anteriormente, y vulcanizable en elastómero de silicona por unas reacciones de policondensación, y caracterizado por que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición, y por que una de estas partes comprende el catalizador según la invención y tal como se ha definido anteriormente como catalizador de la reacción de policondensación de organopolisiloxanos y el agente de reticulación D mientras que la otra parte está libre de las especies antes citadas y comprende:

- por 100 litros en peso aceite (o aceites) poliorganosiloxano(s) C susceptible(s) de reticular por policondensación en un elastómero, y

- de 0,001 a 10 parte(s) en peso de agua.

Otro objeto de la invención consiste también en una composición poliorganosiloxánica monocomponente estable al almacenamiento en ausencia de humedad y reticulante, en presencia de agua, en elastómero, caracterizada por que comprende:

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

5 - una carga, y

- el catalizador de la reacción de policondensación según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

10 Unas bases monocomponentes son 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 como referencia.

A estas bases monocomponentes se pueden añadir unos promotores de adherencia E seleccionados por ejemplo de entre los compuestos organosilíceos que llevan al mismo tiempo, por un lado, unos grupos orgánicos sustituidos por unos radicales seleccionados del grupo de los radicales amino, ureido, isocianato, epoxi, alquenilo, isocianurato, hidentoilo, guanidino y mercaptoéster y, por otro lado, unos grupos hidrolizables, en general unos grupos alcoxi unidos a los átomos de silicio. Unos ejemplos de tales agentes de adherencia son descritos en las patentes americanas 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.

20 Unas bases bicomponentes son 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.

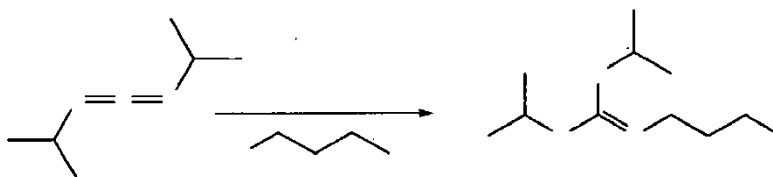
Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán con la lectura de los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo de ninguna manera limitativo.

25

Ejemplos:

I) Preparación de los catalizadores según la invención

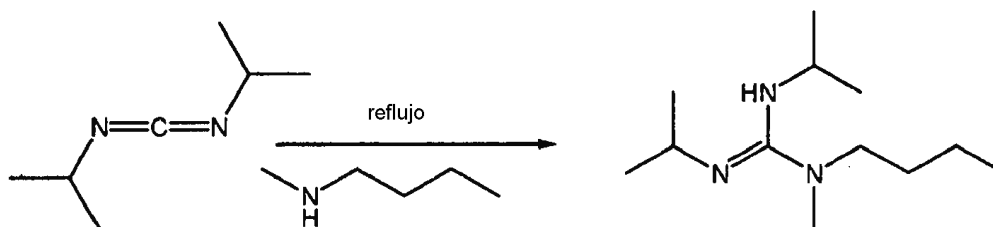
30 a) 1-butil-2,3-diisopropilguanidina (A1):



35 Se calienta a reflujo durante 3h30 una mezcla de 33 g de N-butilamina (0,45 moles) y de 19 g de diisopropilcarbodiimida (0,15 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5% de la diisopropilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 20 mbar durante 2 horas para dar 29 g de un líquido incoloro y prácticamente sin olor de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 96,7%).

40 RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3$ (ppm): 0,93 (3 H, t), 1,14 (12 H, d), 1,37 (2 H, sex), 1,52 (2 H, quint), 3,01 (2 H, t), 3,57 (2 H, m).

b) 1-butil-2,3-diisopropil-1-metilguanidina (A3):

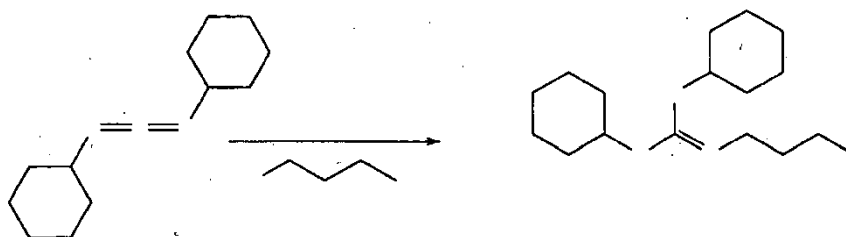


45 Se calienta a reflujo durante 3 horas una mezcla de 32,68 g de N-butil-N-metilamina (0,375 moles) y de 23,66 g de diisopropilcarbodiimida (0,1875 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5% de la diisopropilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 5 mbar durante 2 h para dar 40 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 100%).

50

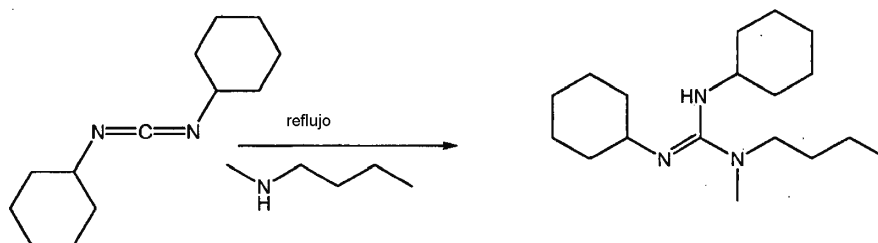
RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3$ (ppm): 0,88 (3 H, t), 1,06 (12 H, d), 1,26 (2 H, sex), 1,46 (2 H, quint), 2,67 (3 H, s), 3,05 (2 H, t), 3,35 (2 H, m).

c) 1-butil-2,3-diciclohexilguanidina (A2) RN-CAS = 60006-40-8



Se calienta a reflujo durante 2 horas una mezcla de 15,69 g de N-butilamina (0,214 moles) y de 22,13 g de diciclohexilcarbodiimida (0,107 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,6% de la diciclohexilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 1 mbar durante 2 h para dar 29,7 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 99%).

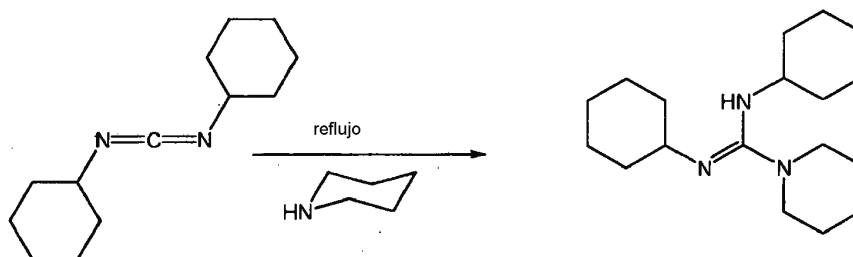
d) 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metilguanidina (A4):



Se calienta a reflujo durante 3 horas una mezcla de 17,78 g de N-butil-N-metilamina (0,204 moles) y de 21,05 g de diciclohexilcarbodiimida (0,102 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5% de la diciclohexilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 1 mbar durante 2 h para dar 29,9 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 99,7%).

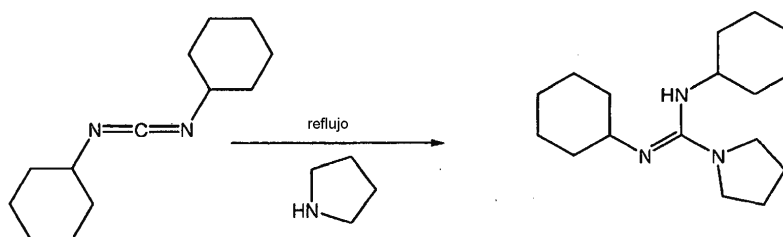
RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3$ (ppm): 0,89 (3 H, t), 1-1,4 (10 H, m), 1,47 (2 H, quint), 1,5-2 (12 H, plusieurs m), 2,67 (3 H, s), 2,90 (1 H, m), 2,97 (1 H, m), 3,06 (2 H, t).

e) 1,2-Diciclohexil-3-piperidilguanidina (A5) RN-CAS 60006-25-9:



Se calienta a reflujo durante 3h30 una mezcla de 11,69 g de piperidina (0,137 moles) y de 14,16 g de diciclohexilcarbodiimida (0,0686 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,7% de la diciclohexilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 1 mbar durante 2 h para dar 19,9 g de un líquido incoloro y prácticamente incoloro muy viscoso, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 99,5%).

f) 1,2-Diciclohexil-3-pirrolidilguanidina (A6) RN-CAS 60006-28-2:



Se calienta a reflujo durante 4 horas una mezcla de 19,2 g de pirrolidina (0,27 moles) y de 18,6 g de dicitlohexilcarbodiimida (0,09 moles). El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,8% de la dicitlohexilcarbodiimida. La mezcla final incolora se concentra a 60°C bajo 1 mbar durante 1 h para dar 24,9 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, que corresponde a la guanidina esperada (rendimiento del 99,6%).

II. Preparación de composiciones monocomponentes

a) Ensayo de la pasta - reticulante viniltrimetoxisilano

La pasta utilizada se prepara de la siguiente manera: a una mezcla de 3464 g de un aceite α,ω -dihidroxiado de viscosidad de 20000 centipoises que contiene el 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, tras 5 minutos, se añaden 400 g de sílice de pirogenación AE55. La mezcla se desvolatiliza al vacío y después se almacena protegida de la humedad.

Para cada ensayo, el catalizador ensayado se mezcla con 50 g de esta pasta, después se evalúa el potencial catalítico de 3 maneras:

- el tiempo de formación de la telilla (TFP), tiempo al final del cual se observa una reticulación en superficie, en una película de 2 mm,

- 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 en 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 medida en la parte superior del cordón y el símbolo "<" corresponde a los valores de dureza medida en la parte inferior del cordón menos expuesta al aire ambiente que la parte superior.

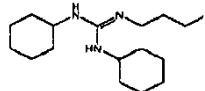
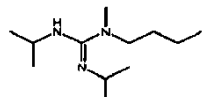
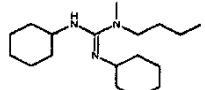
Se han ensayado diferentes catalizadores según la invención. A título comparativo, como anteriormente, se han ensayado también:

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

- la 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) que está descrita en la solicitud internacional WO 2004/020525. Los resultados son indicados en la tabla I siguiente:

Tabla I

Referencia	Estructura	mol/Sn	% peso	TFP barra	Tacto pegajoso a 48h	Dureza Shore A sobre 6mm					
						2D	3D	4D	7D	14D	7DTA + 7D 100°C
				min		> <	> <	> <	> <	> <	> <
Comparativo (DLDBE)		1	0,88	10	No	34 26	35 30	35 30	35 29	35 30	35 28
Comparativo (TMG)		4	0,64	2	Sí	2 1	2 1	/	4 3	2 1	1 1
Invención (A1)		3	0,84	1	No	36 26	36 28	37 28	38 28	38 30	34 27
		1,5	0,42	2	No	35 22	36 26	36 27	37 28	39 28	36 26

Referencia	Estructura	mol/Sn	% peso	TFP barra	Tacto pegajoso a 48h	Dureza Shore A sobre 6mm					
				min		2D	3D	4D	7D	14D	7DTA + 7D 100°C
						> <	> <	> <	> <	> <	> <
		0,75	0,21	2	Sí	30 4	32 6	33 9	35 14	37 21	35 21
Invencción (A2)		1,5	0,59	1	No	34 27	35 28	35 30	36 30	37 31	31 25
Invencción (A3)		3	0,9	3	No	35 27	36 29	36 29	35 29	37 31	37 30
		1,5	0,46	5	No	35 21	37 28	37 30	37 30	39 31	37 31
		0,75	0,23	6	Sí	31 12	33 21	35 24	36 27	39 30	37 27
		0,375	0,11	12	Sí	22 4	26 6	28 10	28 13	32 23	31 21
Invencción (A4)		0,75	0,31	5	No	35 24	36 28	37 29	37 29	37 30	37 30
		0,375	0,15	7	No	30 13	32 19	33 23	34 26	35 28	35 29

La 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) no permite la reticulación del aceite de silicona, que sin embargo está a concentraciones molares mucho más superiores a las guanidinas según la invención (A1) a (A4). Las guanidinas 1,2,3-trisustituidas (A1) y (A2) llevan a tiempos de formación de la telilla muy cortos y en elastómeros. Las guanidinas 1,2,3,3-tetrasustituidas (A3) y (A4) lo permiten, no sólo adaptando los contenidos hasta valores muy bajos para modular las duraciones de los tiempos de formación de la telilla, sino también obteniendo unos elastómeros muy estables térmicamente y de niveles de reticulación ligeramente más elevados que con el catalizador de estaño (DLDBE). Estos resultados muestran que los catalizadores según la invención (A1) a (A4), no tóxicos, conducen a una catálisis más eficaz que los catalizadores a base de estaño (DLDBE), y que la tetrametilguanidina (TMG). Los catalizadores según la invención pueden por lo tanto ventajosamente sustituir los catalizadores existentes.

b) Ensayo de la pasta - reticulante viniltrióxido

La pasta utilizada se prepara de la siguiente manera: a una mezcla de 857,5 g de un aceite α,ω -dihidroxiado de viscosidad de 20000 centipoises que contiene el 0,066% de OH, y de 38,5 g de viniltrióxido bajo agitación, se añaden 4 g de una solución de litina al 4% en peso en el metanol, después, tras 20 minutos, se añaden 100 g de sílice de pirogenación AE55. La mezcla se desvolatiliza al vacío y después se almacena protegida de la humedad. Para cada ensayo, el catalizador ensayado se mezcla a 50 g de esta pasta, después se evalúa el potencial catalítico de la misma manera que como anteriormente:

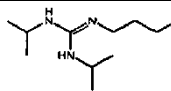
Se han ensayado diferentes catalizadores según la invención.

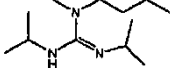
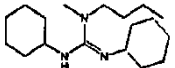
A título comparativo, como anteriormente, se han ensayado también:

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

Los resultados son indicados en la tabla II siguiente:

Tabla II

Referencia	Producto	nb eq	% peso	TFP barra	Tacto pegajoso a 48h	Dureza Shore A sobre 6mm					
		1 eq = 0,70 mM		min		2D	3D	4D	7D	14D	7D TA + 7D 100°C
						> <	> <	> <	> <	> <	> <
Comparativo	DLDBE	1	0,9	60	No	10 7	16 12	20 16	26 22	32 29	33 29
Invencción A1		3	0,8	4	No	28 16	31 22	32 24	33 26	33 27	32 25
		1,5	0,5	5	No	18 7	21 12	23 14	26 17	30 22	28 20

Referencia	Producto	nb eq	% peso	TFP barra	Tacto pegajoso a 48h	Dureza Shore A sobre 6mm					
		1 eq = 0,70 mM				2D	3D	4D	7D	14D	7D TA + 7D 100°C
				min		> <	> <	> <	> <	> <	> <
Invención A3		3	0,9	12	No	29 17	31 24	31 26	32 28	33 28	34 30
		1,5	0,5	20	Sí	18 9	23 16	26 21	31 25	33 30	32 27
Invención A4		3	1,2	8	No	31 24	32 27	32 27	33 28	33 28	33 29
		1,5	0,6	10	No	29 18	31 24	32 27	33 27	33 29	34 29

El catalizador a estaño da una buena dureza pero sólo a 14 días con este sistema mucho menos reactivo. El tiempo de formación de la telilla es por otro lado prohibitivo. Con los catalizadores según la invención, los tiempos de formación de la telilla son cortos y modulables según el contenido y las cinéticas de dureza mucho más rápidas: se obtienen unos niveles de dureza equivalentes. Un elastómero que no libera casi nada de etanol está por lo tanto permitido con los catalizadores según la invención.

III) Preparación de composiciones bicomponentes

La comparación de la actividad de los catalizadores según la invención con respecto al catalizador habitual (bis-neodecanoato de dimetilestaño - UL28, comparativo 1) y a la 1,1,3,3-tetrametilguanidina (comparativo 2) se realiza en un sistema simplificado: a 25 g de un aceite α,ω -dihidroxiado de viscosidad de 14000 centipoises que contiene el 0,065% de OH se mezcla 1,06 g de silicato de etilo "avanzado" (= parcialmente hidrolizado), después la misma cantidad molar (0,7 mmoles) de catalizador. Se mide el tiempo de trabajo o tiempo de gel, después las durezas de una pieza de 6 mm de grosor en condiciones reguladas (23°C y 50% de humedad relativa) y en tiempos crecientes. En la tabla siguiente el símbolo ">" corresponde a los valores de dureza medidos en la parte superior de la pieza y el símbolo "<" corresponde a los valores de dureza medidos en la parte inferior de la pieza menos expuesto al aire ambiente que la parte superior.

Los resultados son indicados en la tabla III siguiente:

Tabla III

Catalizador	Tiempo de trabajo	DSA 24h > <	DSA 48h > <	DSA 6 días > <	DSA (n días) > < (n d)
Comparativo 1 (Sn)	6 min	22,5 22,5	No medida	No medida	23 23 (20 d)
Comparativo 2 (TMG)	7 min	Ninguna reticulación	Ninguna reticulación	Ninguna reticulación	Ninguna reticulación
Invención (A1)	30 s	23 9	No medida	24 25	22 18 (28 d)
Invención (A3)	2 min 30 s	23 9	24 22	No medida	22 21 (13 d)
Invención (A4)	8-9 min	21 19	21 21	24 24	23 23 (13 d)

La guanidina tetrasustituida (A4) es particularmente eficaz con un tiempo de trabajo y una cinética de dureza muy comparable con la referencia del catalizador de estaño.

IV) RTV-II: composición de silicona reticulante a temperatura ambiente por reacción de policondensación

Se preparan las composiciones bicomponentes detalladas en la tabla IV. Los ingredientes listados a continuación son los constituyentes utilizados para los ejemplos 1 a 4 y los comparativos 1 a 2:

- a1: aceite polidimetilsiloxano hidroxilado bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{0,5}$ que tiene una viscosidad de 14000 mPa.s à 25°C,

- a2: aceite polidimetilsiloxano hidroxilado bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{0,5}$ que tiene una viscosidad de 750 mPa.s à 25°C,

- a3: aceite polidimetilsiloxano hidroxilado bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{0,5}$ que tiene una viscosidad de 50 mPa.s à 25°C.

- b1: sílice de pirogenación que tiene una superficie específica BET de 200 m²/g, tratada por HMDZ, dispersa en una mezcla de a1 y de un aceite polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus extremos de cadenas por una unidad (CH₃)₃SiO_{0,5},

5 - b2: cuarzo triturado que presenta un diámetro medio de partículas de 10 µm,

- c: agua,

- d1: catalizador según la invención (A4),

10 - d2: catalizador según la invención (A2),

- d3: catalizador según la invención (A3),

15 - d4: comparativo 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG)

- d5: comparativo Fomrez® catalyst UL-28: dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estano = [C₉H₁₉COO]₂Sn(Me)₂

- e: polisilicato de etilo.

20 Tabla IV: Composiciones RTV2 (partes en peso)

Ingredientes	Ejemplo 1 Invención	Ejemplo 2 Invención	Ejemplo 3 Invención	Ejemplo 4 Invención	Comparativo 1 (TMG)	Comparativo 2 (Sn)
a1	20	20	20	20	20	20
a2	1	1	0		1	1
a3	1	1	1	0,2	1	0
b1	60,20	60,20	60,20	60,20	60,20	60,20
b2	18	18	18	18	18	18
c	0	0	0	0,1	0	0.1
d1	0,26 (1 eq.)		0,26 (1 eq.)			
d2		0,25 (1 eq.)				
d3				0,19 (1 eq.)		
d4					0,1 (1 eq.)	
d5						0,44 (1 eq.)
e	1,5	1,5	3	1,5	1,5	1,5

2) Evaluación de las composiciones

25 Los resultados de la tabla V ponen en evidencia la eficacia de los sistemas catalíticos reivindicados. Además, el ejemplo 1 demuestra el interés de utilizar la guanidina 1 para obtener unos elastómeros que no contienen productos tóxicos y que tienen un tiempo de trabajo adaptado para la aplicación (es decir un "pot-life" suficientemente largo como para permitir su utilización, pero suficientemente corto como para obtener un objeto manipulable lo más tarde después de 24 h a 23°C).

Tabla V - Cinética de reticulación ("pot-life" y cinética de adquisición de dureza Shore A)

	Ejemplo 1 Invención	Ejemplo 2 Invención	Ejemplo 3 Invención	Ejemplo 4 Invención	Comparativo 1 (TMG)
Tiempo de trabajo (min.)	8 min	2 min	3 min	3 min	7 min
DSA después de 24h a 23°C (superior/inferior)	21/19	20/20	17/18	12/13	No desmoldable
DSA después de 2 d a 23°C (inferior)	22	22	26	20	No desmoldable
Aspecto de la pieza reticulada	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	No desmoldable

35 - Dureza Shore A, señalada como DSA: mediciones efectuadas según las indicaciones de la norma ASTM-D2240 en la parte superior e inferior de la pieza.

Los resultados de la tabla VI muestran que el elastómero obtenido presenta buenas propiedades mecánicas, similares a las obtenidas con un catalizador a base de estaño.

Tabla VI - Propiedades mecánicas

Propiedades mecánicas	DSA 4 d	Rd	RR	AR
	(inferior)	(N/mm)	(Mpa)	(%)
Ejemplo 1 - Invención	22	18	3,2	455
Comparativo 2 - (Sn)	22	20	3,5	400

- Rd = resistencia al desgarro (N/mm, mediciones efectuadas según las indicaciones de la norma ASTM-D624A).

5 - RR = resistencia a la ruptura (MPa, mediciones efectuadas según las indicaciones de la norma ASTM-D412 o ANFOR-T-46002).

- AR = alargamiento con la ruptura (% , mediciones efectuadas según las indicaciones de la norma ASTM-D412 o ANFOR-T-46002).

10

Tabla VII: DSA después del tratamiento térmico a 220°C

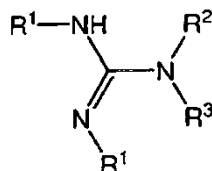
(Tiempo en h)	Ejemplo 1 Invención	Comparativo 2 (Sn)
0	26	23
4		
7		18
14		23
21	25	25
22		
28	24	
45		28
54		
69	23	28
86		
120	23	

15 La tabla VII anterior (véase también la figura 1) pone en evidencia también la muy buena resistencia térmica de los elastómeros reticulados en presencia del sistema catalítico reivindicado: en efecto, la DSA de estos elastómeros sigue siendo constante después de un tratamiento térmico a 220°C, contrariamente a los elastómeros catalizados por unos complejos del estaño (a 220°C: pérdida de DSA, seguida de un fuerte aumento de DSA).

20 El conjunto de estos resultados muestra que el sistema catalítico según la invención conduce a la obtención de elastómeros que tienen unas propiedades equivalentes o superiores al control, en particular a nivel de las propiedades de resistencia térmica (ninguna evolución DSA después de un tratamiento térmico a 220°C de larga duración), acompañada de una cinética muy rápida compatible con las cadencias industriales.

REIVINDICACIONES

1. Composición organopolisiloxánica que no contiene catalizador metálico, y caracterizada por que comprende, por un lado, 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, por otro lado 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 , 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 anillo sustituido o no, y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina, y

- el radical R^3 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamino o alquilguanidina,

- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático a 3, 4, 5, 6 o 7 miembros, eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes, y

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

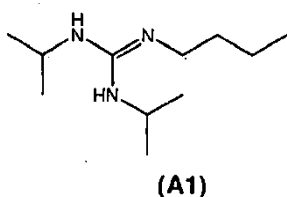
2. Composición organopolisiloxánica según la reivindicación 1, caracterizada por que el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado que responde a la fórmula (I) y en la que:

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

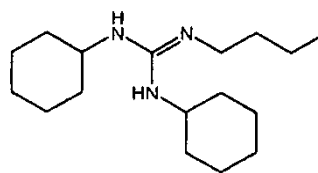
- el radical R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina, y

- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros, eventualmente sustituido con uno o más sustituyentes.

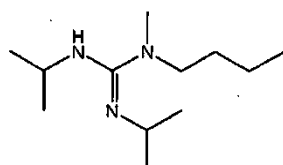
3. Composición organopolisiloxánica según la reivindicación 2, en la que el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado seleccionado de entre el grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:



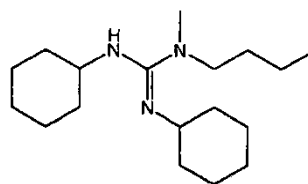
(A1)



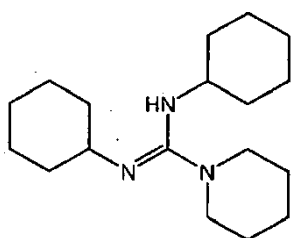
(A2)



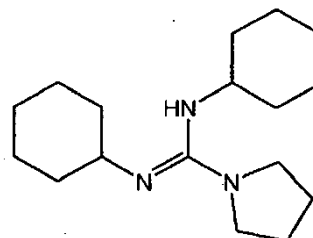
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y una base de silicona B que comprende:

- al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación 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.

5. Composición organopolisiloxánica según la reivindicación 4 vulcanizable de elastómero de silicona por unas reacciones de policondensación, en la que:

(a) la base silicona B comprende:

- por 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 de entre el grupo constituido por: los alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; los cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono; los alqueno que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y los cicloalqueno 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 de entre el grupo constituido por: los polialcoxisilanos, los productos que provienen de la hidrólisis parcial de un polialcoxisilano y los polialcoxisilanos,

- de 0 a 60 partes en peso de un promotor de adherencia E tal como se ha descrito anteriormente,

- de 0 a 250 partes en peso, preferentemente de 5 a 200 partes en peso, de al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F,

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

- 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 del que, por molécula, los sustituyentes orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes entre sí, unidos a los átomos de silicio se seleccionan de entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alqueno, arilo, alquilarileno 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 poliorganosiloxano I, y

- de 0 a 20 partes en peso de aditivos auxiliares J conocidos por el experto en la materia, tales como unos agentes

plastificantes, unos ralentizadores de la reticulación, unos aceites minerales, unos agentes antimicrobianos, unos aditivos de resistencia térmica tales como los óxidos de titanio, de hierro o de cerio, y

5 (b) 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 a 3.

10 6. Sistema bicomponente precursor de la composición organopolisiloxánica tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y vulcanizable en elastómero de silicona por unas reacciones de policondensación y caracterizado por que se presenta en dos partes P1 y P2 distintas destinadas a ser mezcladas para formar dicha composición, y por que una de estas partes comprende el catalizador de policondensación A, tal como se define según una de las reivindicaciones anteriores como catalizador de la reacción de policondensación de organopolisiloxanos, y el agente de reticulación D mientras que la otra parte está libre de las especies antes citadas y comprende:

15 - por 100 partes en peso de aceite (o aceites) poliorganosiloxano(s) C susceptible(s) de reticular por policondensación en un elastómero, y

- de 0,001 a 10 parte(s) en peso de agua.

20 7. Composición poliorganosiloxánica monocomponente estable al almacenamiento en ausencia de humedad y que reticula, en presencia de agua, en elastómero, caracterizada por que comprende:

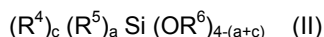
25 - al menos un aceite poliorganosiloxano C lineal reticuable que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi, oxima, acilo, y/o enoxi, preferentemente alcoxi,

- al menos un agente de reticulación D,

- al menos una carga F, y

30 - al menos un catalizador de la reacción de policondensación que es el catalizador de policondensación A tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

35 8. Composición poliorganosiloxánica monocomponente según la reivindicación 7, caracterizada por que el aceite poliorganosiloxano C lineal reticuable que presenta unos extremos funcionalizados de tipo alcoxi se prepara *in situ* por reacción, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de litina, de un diorganopolisiloxano lineal, que comprende un grupo hidroxilo unido a un átomo de silicio en cada extremo de cadena, con al menos un polialcoxisilano de la fórmula (II) siguiente:



40 en la que:

- a es igual a 0, 1 o 2,

45 - c es igual a 0, 1 o 2,

- la suma a + c es igual a 0, 1 o 2,

50 - R⁴ representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no, alifático, cíclico o aromático, pudiendo R⁴ ser idéntico a R⁵,

- R⁵ representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático, y que puede comprender una función epoxi, amina primaria, secundaria, terciaria mercapto, y

55 - R⁶ representa un radical orgánico alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono seleccionados en particular de entre los radicales alquilo, los radicales alquiléter, los radicales alquiléster, los radicales alquilcetona, los radicales alquicano y los radicales aralquilo que tienen de 7 a 13 átomos de carbono, entendiéndose que los grupo alcoxi del silano de la fórmula (II) pueden tener cada uno un significado diferente para R⁶ o el mismo significado.

60 9. Composición poliorganosiloxánica monocomponente según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que el agente de reticulación D o el polialcoxisilano de la fórmula (II) se seleccionan de entre el grupo constituido por:

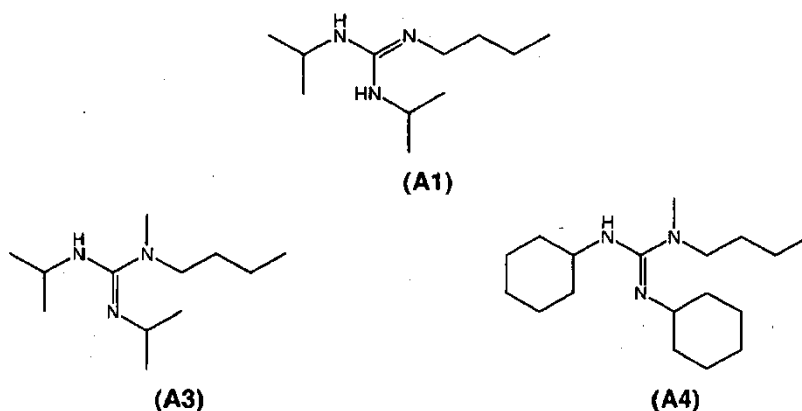
- el viniltrietoxisilano,

65 - el metiltrietoxisilano,

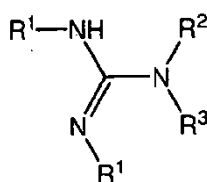
- el propiltriethoxisilano,
- el tetraethoxisilano,
- el 1,2-bis(triethoxisilil)etano,
- $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, y
- $Si(OC_2H_5)_4$.

10. Elastómero obtenido por reticulación y endurecimiento del sistema bicomponente tal como se define según la reivindicación 6 o de la composición poliorganosiloxánica monocomponente tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, o de la composición tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Compuestos de fórmulas:



12. Utilización para catalizar la reacción de policondensación de un organopolisiloxano de 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 , idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, siendo el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

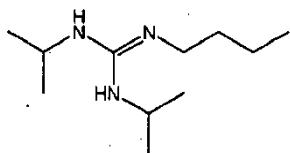
- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamino o alquilguanidina, y

- el radical R^3 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamino o alquilguanidina,

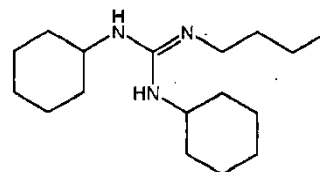
- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6, o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes, y

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

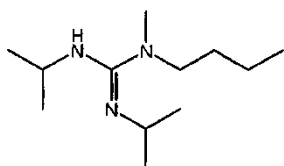
13. Utilización para catalizar la reacción de policondensación de organopolisiloxanos de un catalizador de policondensación A que es un compuesto orgánico no sililado seleccionado de entre el grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:



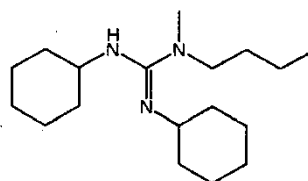
(A1)



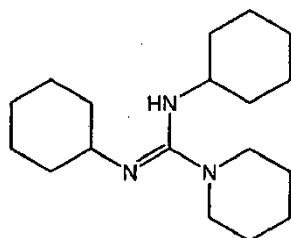
(A2)



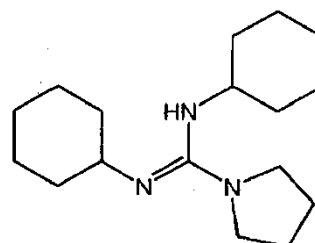
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

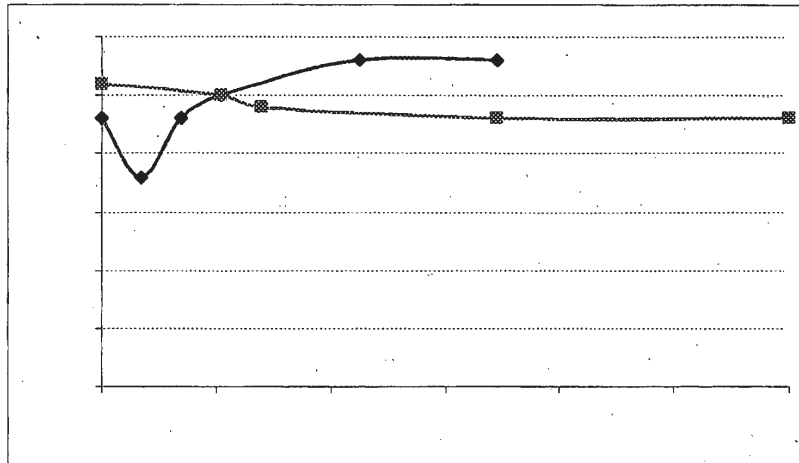


Figura 1 - Propiedades después del tratamiento térmico a 220°C