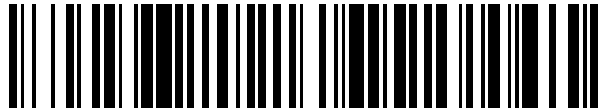


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 740**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

F16J 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/FR2011/000142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11114021**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11718422 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2556116**

54 Título: **Procedimiento y composiciones útiles para el sellado y el ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor**

30 Prioridad:

16.03.2010 FR 1001053

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

22.02.2017

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69007 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**IRELAND, TANIA y
MONTI, PASCALE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 740 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 y composiciones útiles para el sellado y el ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor

5 La presente invención tiene por objeto una composición de silicona reticulable de elastómero y un procedimiento que utiliza la composición según la invención para formar unas juntas de estanqueidad y de ensamblaje de los componentes de un grupo moto-propulsor. Los elastómeros de silicona preparados a partir de la composición según la invención presentan:

10 - una buena resistencia al envejecimiento en unos fluidos agresivos químicamente tales como los utilizados por ejemplo en un grupo moto-propulsor, en este caso los aceites de motor, los lubricantes para caja de cambios y puente, las mezclas aceite/gasolina, los líquidos de refrigeración, los gasoil o los líquidos anticongelantes,

15 - buenas propiedades de adhesión, incluso en superficies contaminadas por unos aceites utilizados en un grupo moto-propulsor, y

- buenas propiedades de resistencia mecánica tales como la resistencia a la ruptura, el módulo al 100% de alargamiento y la dureza shore.

20 Por "líquido de refrigeración" se entiende cualquier líquido termoportador utilizado para evacuar las calorías de un sistema mecánico o electrónico.

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

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

Estas composiciones de silicona están 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".

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

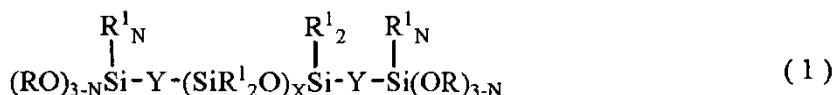
40 Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando se exponen a la humedad del aire. Muy frecuentemente, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son por lo tanto catalizadas por un catalizador apropiado.

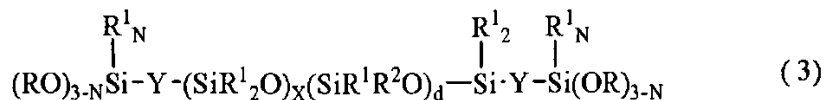
45 Además, frente a una industria del transporte en plena evolución, se ve aparecer nuevas restricciones relacionadas con el aumento de los rendimientos de los motores, con el aumento de las temperaturas de funcionamiento, con la disminución del consumo en carburante y con la disminución de la frecuencia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

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

55 La patente US 5641832 describe unas composiciones de poliorganosiloxano reticulables de elastómeros que comprenden como absorbente de aceite una carga porosa impregnada por un compuesto orgánico volátil.

60 La solicitud de patente JP-A-2009197188 describe unas composiciones de silicona que tienen una buena resistencia al contacto con los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor, pero estas composiciones comprenden unos aceites reticulables complejos y costosos que contienen una rótula alquilénica de C1 a C5 y representada por el símbolo Y en las fórmulas siguientes:





5 Existe por lo tanto una necesidad creciente de encontrar nuevas composiciones de silicona útiles para formar unas juntas de estanqueidad y de ensamblaje de los componentes de un grupo motopropulsor, incluso en unas superficies contaminadas por unos aceites.

10 Así, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer nuevas composiciones de organopolisiloxano que endurecen en un elastómero de silicona en presencia de agua o de humedad útiles para la estanqueidad y el ensamblaje de los elementos de un grupo motopropulsor.

15 Otro objetivo es proponer un nuevo procedimiento de estanqueidad y de ensamblaje de componentes de un grupo motopropulsor mediante juntas de silicona que tenga una buena resistencia al contacto con los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor y que tenga al mismo tiempo buenas propiedades de adhesión.

Estos objetivos, entre otros, se alcanzan por la presente invención, que se refiere a una composición de poliorganosiloxano X reticulable de elastómero en presencia de agua por unas reacciones de policondensación que comprende:

20 A) al menos un poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilo idénticas o diferentes, de fórmula:



25 en la que:

* el símbolo Z = $[-(OCH_2CH_2)_c-OR^5]$, con c=0 o 1,

30 * a= 0, 1, 2 o 3; b= 0, 1, 2 o 3, a+b= 0, 1, 2 o 3,

* el símbolo R⁴ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃,

35 * el símbolo R⁵ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₆, o un radical alcoxialquilo que comprende eventualmente una función éster, y

* con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice b≥1 de manera que el poliorganosiloxano A contenga al menos un grupo alcoxilado Z,

40 B) al menos un siloxano D que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, teniendo dicho siloxano D de 2 a 10 unidades siloxilo, idénticas o diferentes, de fórmula:



45 en la que

- x'= 0, 1, 2 o 3; y'= 0, 1, 2 o 3, x'+y'= 0, 1, 2 o 3,

- el símbolo R² representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃, y

50 - el símbolo R³ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₆, o un radical alcoxialquilo que comprende eventualmente una función éster, y

- con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice y'≥1.

55 C) un aditivo E susceptible de absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor que es el negro de acetileno,

D) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de condensación F,

60 E) al menos una carga G que es un carbonato de calcio de un diámetro particular medio superior a 0,1 μm, eventualmente tratado en superficie por un ácido orgánico o un éster de ácido orgánico,

F) eventualmente al menos un promotor de adherencia H, y

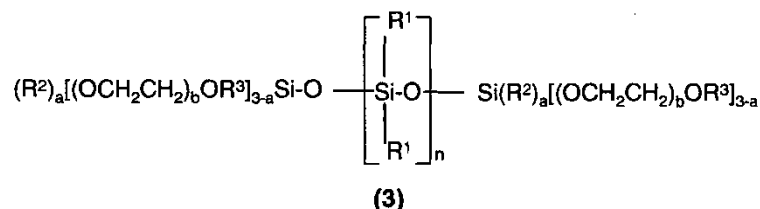
G) eventualmente al menos un aditivo I tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante.

5 Para alcanzar este objetivo, la solicitante ha tenido el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que la utilización de un siloxano D que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado en asociación con un aditivo E susceptible de absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor que es el negro de acetileno, permite prepara unas juntas que aseguran el sellado y el ensamblaje de componentes o elementos utilizados en un grupo motopropulsor, incluso con unos poliorganosiloxanos alcoxilados que no presentan una rótula alquilo tales como las descritas en la solicitud de patente JP-A-2009197188.

Además, los elastómeros de silicona preparados a partir de la composición según la invención presentan la ventaja de mantener buenas propiedades mecánicas, incluso cuando est n en contacto prolongado con unos 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 de motor, los lubricantes para caja de cambios y puente, las mezclas aceite/gasolina, los líquidos refrigerantes, los gasoil y los líquidos anticongelantes.

20 Preferentemente, el poliorganosiloxano reticulable A es lineal y tiene por fórmula desarrollada:



en la que:

25 * los sustituyentes R1, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, cicl nico o aromático;

30 * los sustituyentes R2, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, cicl nico o aromático;

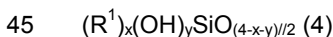
* los sustituyentes R3, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, de C₁ a C₆;

35 * n tiene un valor suficiente para conferir al poliorganosiloxano de fórmula A una viscosidad dinámica a 25 C que va de 1.000 a 1.000.000 mPa.s; y

* el índice a es igual a cero o 1 y el índice b es igual a cero o 1.

40 Según otro modo de realización preferido, el poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado se obtiene haciendo reaccionar, eventualmente *in situ*, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz al menos un catalizador C de funcionalización:

a) al menos un poliorganosiloxano A' que comprende unas unidades de siloxilo de fórmula:



en la que:

- x+y= 0, 1, 2 o 3 ;

50 - los sustituyentes R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₃₀ y seleccionado del grupo constituido por los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo ; alquilarilo y aralquilo, y

- al menos dos unidades siloxilo que comprenden un grupo ≡SiOH est n presentes en el poliorganosiloxano A', con

55 b) al menos un silano polialcoxilado B de fórmula:



en la que:

- $z = 0$ o 1 ,

5 - el símbolo R^2 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} , y

- los símbolos R^3 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilalquilo que presenta eventualmente una función éster.

10 La preparación de poliorganosiloxano que comprende unos grupos alcoxilados por funcionalización se describe por ejemplo en la solicitud de patente francesa n° FR2638752-A1.

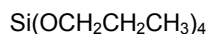
Según otro modo de realización preferido, el poliorganosiloxano A' es preferentemente un polímero α,ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y $5\,000\,000$ mPa.s a 25°C .

15 Los silanos polialcoxilados B son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además, se conoce su uso en las composiciones endurecibles a temperatura ambiente; aparece 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.

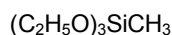
20 Como ejemplos de silanos polialcoxilados B, se pueden citar los de fórmula:



25 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

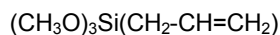


30 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$

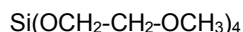
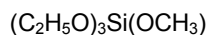


$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$

35 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$



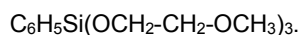
40 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}[\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$



45 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$



50 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



La introducción de una carga G tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que resultan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención.

55 Se utilizan, por ejemplo, unas cargas minerales muy finamente divididas, cuyo diámetro particular medio es inferior a $0,1\ \mu\text{m}$. Entre estas cargas aparecen las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica BET es generalmente superior a $40\ \text{m}^2/\text{g}$. Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos más bastamente divididos, de diámetro particular medio superior a $0,1\ \mu\text{m}$. Como ejemplos de tales cargas, se puede
60 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 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
65 generalmente inferior a $30\ \text{m}^2/\text{g}$.

Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie por tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para eso. 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 inglesa GB-A-1 024 234). Las cargas tratadas contienen, 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 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. Estas cargas pueden haber sido tratadas en superficie.

La carga G está presente y es al menos un carbonato de calcio que presenta un diámetro particular medio superior a 0,1 µm tratado en la superficie por un ácido esteárico.

La composición según la invención puede comprender al menos un promotor de adherencia H tal como, por ejemplo:

viniltrimetoxisilano (VTMO),

3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO),

metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$,

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OC_2H_5)_3$

$[H_2N(CH_2)_4]Si(OCH_3)_3$

$[H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2]SiCH_3(OCH_3)_2$

$[H_2NCH_2]Si(OCH_3)_3$

$[n-C_4H_9-HN-CH_2]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$[CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$NH_2CONH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$$H_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3 \begin{array}{c} | \\ Si(OCH_3)_2 \\ | \\ OCH(CH_2)CHOCH_3 \end{array}$$

$$H_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3 \begin{array}{c} | \\ Si-CH=CH_2 \\ | \\ (OCH_3)_2 \end{array}$$

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

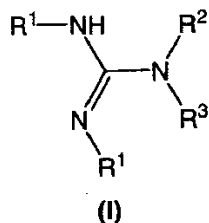
Preferentemente, el catalizador C de funcionalización es la litina (o hidróxido de litio) o la potasa.

La litina se encuentra ampliamente en el comercio. Preferentemente, se utiliza en solución en un alcohol, tal como por ejemplo metanol o etanol.

Según un modo de realización preferido, el catalizador de condensación F es un derivado del estaño, del zinc o del titanio o una guanidina eventualmente sililada.

Como catalizador de condensación derivado del estaño, se pueden utilizar los monocarboxilatos y los dicarboxilatos de estaño tales como el etil-2-hexanoato de estaño, el dilaurato de dibutilestaño, el diacetato de dibutilestaño (véase el libro de NOLL "Chemistry and technology of silicone", página 337, Academic Press, 1968-2ª edición o las patentes EP-147 323 o EP235049).

Según un modo de realización preferido, el catalizador de condensación F es una guanidina 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, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

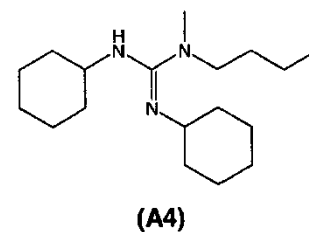
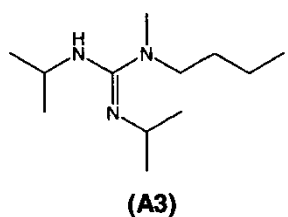
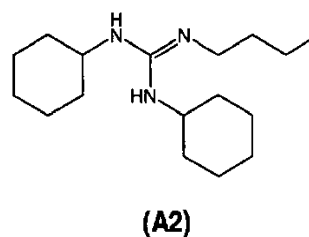
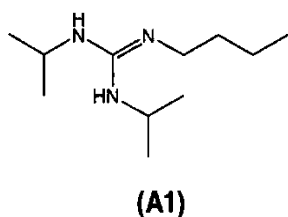
- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático, un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo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

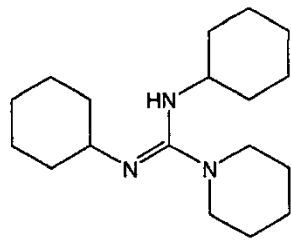
- el radical R^3 representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamina o alquilguanidina,

- 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 por uno o varios sustituyentes.

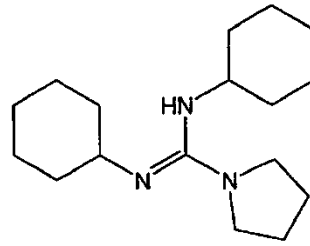
Se trata de guanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,2,3,3-tetrasustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices de silicona. Unos ejemplos de este tipo de catalizadores se describen en la solicitud de patente internacional WO2009/118307.

Preferentemente, se utilizarán los catalizadores (A1) a (A6) siguientes:





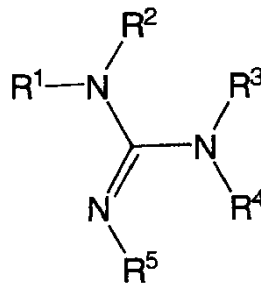
(A5)



(A6)

Según otro modo de realización preferido, el catalizador de condensación F es una guanidina de fórmula:

5



(II)

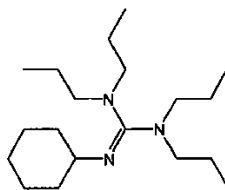
en la que,

- 10 - 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 anillo 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, y
- 15 - los radicales R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden estar unidos de dos en dos con el fin de formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes.

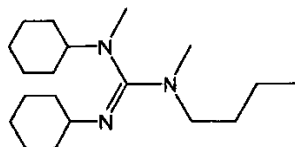
Se trata de guanidinas pentasustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices de silicona.

20

Según un modo de realización particular, se prefieren los compuestos (A7) a (A9) siguientes:

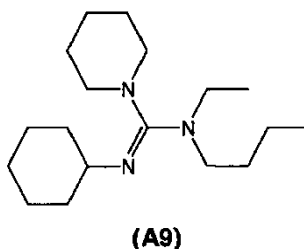


(A7)



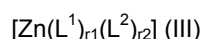
(A8)

25



Están, por ejemplo, descritos en la patente francesa n° FR-0806610 depositada el 25 de noviembre de 2008.

- 5 Según otro modo de realización, el catalizador de condensación F es un complejo o una sal metálica del zinc de fórmula:



10 en la que:

- $r1 \geq 1$ y $r2 \geq 0$ y $r1+r2=2$,

15 - el símbolo L^1 representa un ligando que es un anión β -dicarbonilato o el anión enolato de un compuesto β -dicarbonilado o un anión acetilacetato derivado de un β -cetoéster, y

- el símbolo L^2 representa un ligando aniónico diferente de L^1 .

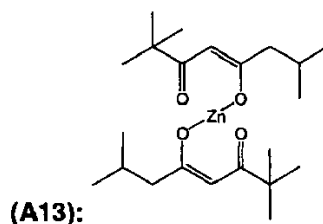
Unos ejemplos de este tipo de catalizadores se describen en la solicitud internacional WO-2009/106723.

20 Preferentemente, se seleccionará el catalizador de condensación F entre los compuestos siguientes:

(A10): $\text{Zn}(\text{DPM})_2$ o $[\text{Zn}(\text{t-Bu-acac})_2]$ con $\text{DPM}=(\text{t-Bu-acac})$ = el anión 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato o el anión enolato de la 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanediona,

25 (A11): $[\text{Zn}(\text{EAA})_2]$ con EAA = el anión acetoacetato de etilo o el anión enolato del acetoacetato de etilo,

(A12): $[\text{Zn}(\text{iPr-AA})_2]$ con iPr-AA = el anión acetoacetato de isopropilo o el anión enolato de acetoacetato de isopropilo, y



30 Este catalizador presenta la ventaja de ser líquido a temperatura ambiente (25°C) y soluble en unos disolventes orgánicos, incluso en alcanos, y en los aceites de silicona.

35 Según un modo de realización preferido, la composición de poliorganosiloxano X según la invención comprende:

A) por 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilo idénticas o diferentes, de fórmula:



en la que:

45 - el símbolo $\text{Z} = [-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{OR}^5]$, con $c=0$ o 1 ,

- $a=0, 1, 2$ o 3 ; $b=0, 1, 2$ o 3 , $a+b=0, 1, 2$ o 3 ,

- el símbolo R^4 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} ,

50 - el símbolo R^5 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilado que comprende eventualmente una función éster, y

- con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice $b \geq 1$, de manera que el poliorganosiloxano A contenga al menos un grupo alcoxilado Z,

5 B) de 1 a 50 partes en peso de al menos un siloxano D, que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, teniendo dicho siloxano D de 2 a 10 unidades siloxilo, idénticas o diferentes, de fórmula:



10 en la que:

- $x' = 0, 1, 2$ o 3 ; $y' = 0, 1, 2$ o 3 , $x'+y' = 0, 1, 2$ o 3 ,

15 - el símbolo R^2 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} ,

- el símbolo R^3 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilquilo que comprende eventualmente una función éster, y

20 - con la condición de que para al menos una unidad siloxilo, el índice $y' \geq 1$.

C) de 0,1 a 50 partes en peso de un aditivo E susceptible de absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor, que es el negro de acetileno,

25 D) de 0,01 a 50 partes en peso de una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de condensación F,

E) hasta 250 partes en peso de al menos una carga G, que es un carbonato de calcio de un diámetro particular medio superior a $0,1 \mu m$ eventualmente tratado en superficie por un ácido orgánico o un éster de ácido orgánico,

30 F) de 0 a 60 partes en peso de al menos un promotor de adherencia H, y

G) de 0 a 20 partes en peso de al menos un aditivo I tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante.

35 Como ejemplo de agente tixotropante, se pueden citar:

- los espesantes inorgánicos, el ácido bórico y los boratos, los titanatos, los aluminatos, los circonatos;

40 - los compuestos que llevan unos grupos hidroxilos;

- los compuestos a base de polietileno y/o polipropileno;

- los compuestos que comprenden unas funciones aminas cíclicas;

45 - los compuestos de tipo poliéter o que comprenden unos grupos poliéter, y

- las resinas fluoradas, preferentemente a base de polifluoroetileno (PFE) y más preferiblemente aún a base de politetrafluoroetileno (PTFE o téflon®).

50 Otro objeto de la invención se refiere a un elastómero obtenido por reticulación en presencia de agua de la composición de poliorganosiloxano X según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

55 Otro objeto de la invención se refiere a la utilización de la composición de poliorganosiloxano X según la invención y tal como se ha definido anteriormente o del elastómero según la invención y tal como se ha definido anteriormente para preparar unas juntas de silicona de estanqueidad que tienen una buena resistencia al envejecimiento en unos fluidos utilizados en un grupo motopropulsor.

60 Finalmente, el último objeto según la invención se refiere a un procedimiento de sellado y de ensamblaje de al menos un componente de un grupo motopropulsor que comprende las etapas a) a d) siguientes:

a) se prepara una composición de poliorganosiloxano X según la invención y tal como se ha definido anteriormente,

65 b) se aplica dicha composición de 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 en elastómero de silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua con el fin de formar una junta de estanqueidad, y

5 d) se ensambla dicho componente a otro componente del grupo motopropulsor de manera que la junta formada asegure el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo motopropulsor.

En el campo del automóvil, los elastómeros de silicona se utilizan frecuentemente en forma de juntas de silicona. La expresión "juntas de silicona" 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 "juntas de forma".

10 Las juntas "fluidas" (JF) se forman generalmente 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, dando como resultado un aplastamiento del cordón antes de que se transforme en elastómero. Este tipo de juntas se dirige a unos ensamblajes que no deben ser habitualmente desmontados (juntas de cárter de aceite, juntas de cárter de distribución, etc.).

15 Las juntas "perfiladas sobre pieza" (JPP) son utilizadas en particular en el sector del transporte y del automóvil, para unas aplicaciones de estanqueidad sobre todas las piezas del motor que exigen una desmontabilidad tales como, a título de ejemplos, el cubreculata, 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) se forman generalmente 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 se aplica sobre el que ha recibido la junta no se adhiere a esta junta. Por otro lado, la junta, debido a su carácter elastomérico, se adapta a las irregularidades de las superficies a juntar de esa manera, por lo que es inútil mecanizar cuidadosamente las superficies que deben ser puestas en contacto las unas con 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 rigidificar 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 más) piezas desmontables.

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

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

Según otro modo de realización particular del procedimiento según la invención, el componente del grupo motopropulsor se selecciona entre el grupo constituido por: una culata, un cárter de aceite, un cubre-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 cárter, un filtro de agua, un filtro de aceite, una bomba de aceite, una caja que comprende unos componentes electrónicos de un grupo motopropulsor o un cárter de embrague.

50 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 recubrimiento clásicas.

55 Después del depósito de las composiciones tal cual, sobre unos sustratos sólidos, en atmósfera húmeda, se constata que se realiza un proceso de endurecimiento de elastómero, se efectúa desde el exterior hacia el interior de la masa depositada. Se forma una piel, en primer lugar, en la superficie y después la reticulación se prosigue en profundidad. La formación completa de la piel, que se traduce por un tacto no pegajoso de la superficie, demanda 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 éstas.

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

Ejemplos

I) Preparación de las formulaciones

5

Productos comerciales utilizados

Silanos (comparativos) y silanos parcialmente hidrolizados y condensados (según la invención):

10 Dynasylan VTMO: $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (proveedor Evonik)

Dynasylan MTMS: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (proveedor Evonik)

15 Dynasylan A: $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (proveedor Evonik)

Dynasylan 40: $\text{Si}(\text{OEt})_4$ hidrolizado parcialmente y condensado.

Dynasylan 6490: Viniltrimetoxisilano (VTMO) hidrolizado parcialmente y condensado.

20 Catalizador de condensación:

Tyzor PITA SM: un 20% pds de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ y un 80% en peso de $(\text{iPrO})_2\text{Ti}(\text{etilacetoacetato})_2$

Promotores de adherencia:

25

Dynasylan DAMO (Evonik): N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxusilano

Dynasylan GLYMO (Evonik) gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano

30 Cargas:

Céelite350: Tierra de diatomea (proveedor World Minerals)

Sílice AE55: Sílice de combustión tratada en superficie

35

Winnofil SPM: carbonato de calcio tratado estearato (proveedor Solvay)

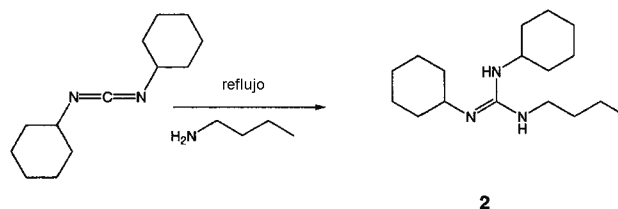
BLR3: carbonato de calcio tratado en la superficie con estearato (proveedor Omya)

40 Noir Y70: Negro de acetileno (proveedor SN2A)

Productos preparados

Síntesis de 1-butyl-2,3-diciclohexilguanidina (2)

45



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

50

Ejemplo comparativo C1

55

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa" se introducen 895 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxilado que contiene un 0,065% en peso de grupo hidroxilo OH y 12 g de viniltrimetoxisilano (VTMO, Evonik). 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. Sigue una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 108 g de sílice de combustión tratada D4 a una velocidad de agitación de 190 rpm y se dispersan durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. Después, se incorporan 144 g de tierra de diatomea (Céelite350, World Minerals) a una velocidad de agitación de 200 rpm y se dispersan durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. El medio sufre entonces una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 50 mbares y después la mezcla se coloca bajo nitrógeno y se conserva protegida de la humedad. Bajo nitrógeno y agitación se añaden 24g de catalizador Tyzor PITA SM. Se agita el medio y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos de plásticos cerrados.

10 Ejemplo comparativo C2

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 765 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,065% en peso de grupo hidroxilo OH, 95,5 g de negro de acetileno Y70 (compañía SN2A) y 23,8 g de viniltrimetoxisilano (VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden entonces 0,58 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Sigue una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 302 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Solvay) a una velocidad de agitación de 200 rpm y se dispersan durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. El medio sufre entonces una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 50 mbares y después la mezcla se coloca bajo nitrógeno y se conserva protegida de la humedad.

Bajo nitrógeno y agitación, se añaden 15 g de Tyzor PITA SM. Se agita el medio y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos de plásticos cerrados.

25 Ejemplo comparativo C3

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 626 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupo hidroxilo OH, 120g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -trimetilsililado de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de negro de acetileno Y70 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden entonces 0,6 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Sigue una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Solvay) a una velocidad de agitación de 200 rpm y se dispersan durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. El medio sufre entonces una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 50 mbares y después la mezcla se coloca bajo nitrógeno y se conserva protegida de la humedad.

Bajo nitrógeno y agitación se añaden 6 g de Dynasytan DAMO y 3,6 g de di(ciclohexil)metilbutilguanidina (1). Se agita el medio y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos de plásticos cerrados.

40 Ejemplo comparativo C4

Mismo ejemplo que el descrito en el ejemplo C1, pero se añaden también 12 g de metiltrimetoxisilano parcialmente hidrolizado (1) justo antes de la introducción del catalizador Tyzor PITA SM.

45 Ejemplo comparativo C5

Mismo ejemplo que el descrito en el ejemplo C1 pero se añaden también 24 g de metiltrimetoxisilano parcialmente hidrolizado (1) justo antes de la introducción del catalizador Tyzor PITA SM.

50 Ejemplo de referencia 5

Mismo ejemplo que el C2, pero se añaden también 48 g de metiltrimetoxisilano parcialmente hidrolizado y condensado justo antes de la introducción del catalizador Tyzor PITA SM.

55 Ejemplo de referencia 6

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 585 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupo hidroxilo OH, 120g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -trimetilsililado de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de negro de acetileno Y70 (compañía SN2A) y 24 g de viniltrimetoxisilano (VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden entonces 0,5 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Sigue una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Solvay) a una velocidad de agitación de 200 rpm y se

dispersan durante 4 minutos suplementarios a 400 rpm. El medio sufre entonces una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 50 mbares y después la mezcla se coloca bajo nitrógeno y se conserva protegida de la humedad.

- 5 Bajo nitrógeno y agitación se añaden 48 g de metiltrimetoxisilano parcialmente hidrolizado (1), 12 g de Dynasytan GLYMO y 15 g de catalizador Tyzor PITA SM. Se agita el medio y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos de plásticos cerrados.

Ejemplo 7 (Invención)

- 10 Mismo ejemplo que el C3 con 24 g de Viniltrimetoxisilano en lugar de 48 g y adición de 48 g de Dynasytan 6490 justo antes de la introducción del catalizador 1-butil-2,3-diciclohexilguanidina (2).

II) Caracterización de los productos

- 15 a) Propiedades mecánicas

Se prepara entonces una junta en forma de una película de 2mm de grosor con cada una de las formulaciones y se deja reticular durante 7 días en condiciones controladas (23°C+/-2°C y 50%+/- 5 de humedad). La dureza Shore A y las propiedades mecánicas a la tracción (alargamiento a la ruptura, resistencia a la ruptura y módulo al 100% de alargamiento) se miden entonces a partir de muestras de 2mm de grosor después de 14 días de reticulación.

b) Propiedades de resistencia a los aceites motor

25 Unas juntas en forma de películas 2 mm de grosor se ponen previamente a reticular en sala acondicionada a 23°C y al 50% de higrometría durante 14 días. En cada caso, 3 muestras de forma cuadrada cortadas en las juntas y cuya dureza shore A se ha medido previamente (por superposición de los 3 cuadrados), se introducen en un frasco de vidrio de 150 ml relleno de aceite 5W30 diesel (distribuido por la compañía Total). Después del calentamiento a 150°C durante 3 días y del retorno a la temperatura ambiente, las probetas se escurren con la ayuda de un papel absorbente y se mide la dureza shore A con la ayuda de un durómetro Zwick.

c) Propiedades de adherencia

35 Una junta paralelepípeda de elastómero de silicona de 1 mm de grosor se aplica entre dos tiras de prueba. La probeta así obtenida, después de 14 días de reticulación a 23°C+/- 2°C y 50% de humedad relativa +/- 5% se somete a un esfuerzo en tracción-cizallamiento. El encolado se caracteriza por la fuerza de ruptura (MPa) y el tipo de ruptura (porcentaje de perfil cohesivo).

40 Las probetas de aluminio de calidad AG3 se raspan previamente a fin de eliminar la capa de óxido y después se limpian con disolvente y se secan.

45 Para los ensayos de adherencia sobre superficie contaminada de aceite, las probetas se introducen en una mezcla de heptano y de aceite Elf Diesel 5W30 (95/5) y después se escurren antes de depositar la junta del elastómero de silicona.

III) Resultados

Tabla 1

		C1	C4	C5
Composición	Contenido en catalizador de condensación (1) añadido (% pds)	0	1	2
Después de 7 días de reticulación a 23°C y 50 % de HR	Dureza shore A (3*2 mm)	36	42	46
	Resistencia a la ruptura (MPa)	3,0	3,7	4,1
	Alargamiento a la ruptura (%)	430	420	360
	Módulo al 100%	1,0	1,2	1,5
Después del tratamiento en el aceite Elf "Evolution" 5w30	Dureza shore A (3*2 mm)	2	7	15

50 Tabla 2.

Formulaciones	Ejemplos comparativos					
		C2	C3	5	6	7
	(1) en partes	0	0	4	4	0
DS6490 en partes	0	0	0	0	4	

ES 2 602 740 T3

	Promotor de adherencia	0	DAMO	0	GLYMO	DAMO
	Catalizador	Tyzor PITA SM	(2)	Tyzor PITA SM	Tyzor PITA SM	(2)
Después de 7 días de reticulación 23°C y con el 50% de HR	Dureza shore A (3*2 mm)	8	33	50	38	43
	Resistencia a la ruptura (MPa)	0,3	2,3	1,9	1,8	2,2
	Elongación a la ruptura (%)	460	420	220	330	285
	Módulo al 100%	0,15	0,71	1,14	0,86	1,16
Fuerza de ruptura (MPa) y cohesión (%) para unos encolados de 1 mm de grosor	Aluminio AG3	No medido	1,0 MPa (100%RC)	0,9 MPa (95%)	0,8 MPa (95%)	No medido
	Aluminio AG3 superficie contaminada de aceite	0,1 MPa (0%)	0,9 MPa (30%)	0,5 MPa (5%)	0,8 MPa (95%)	1,0 MPa (85%)
Después del tratamiento en el aceite Elf "Evolution" 5w30	Dureza shore A (3*2 mm)	<1 (no medible)	8	<u>25</u>	<u>20</u>	25 a 32

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de poliorganosiloxano X reticulable de elastómero en presencia de agua por unas reacciones de policondensación que comprende:

A) al menos un poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilos idénticas o diferentes, de fórmula:



en la que:

- 15 • el símbolo Z = $[-(OCH_2CH_2)_c-OR^5]$, con c=0 o 1,
- a= 0, 1, 2 o 3; b= 0, 1, 2 o 3, a+b= 0, 1, 2 o 3,
- el símbolo R⁴ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃,
- 20 • el símbolo R⁵ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₆ o un radical alcoxilado que comprende eventualmente una función éster, y
- con la condición de que, para al menos una unidad siloxilo, el índice b≥1, de manera que el poliorganosiloxano A contenga al menos un grupo alcoxilado Z,

25 B) al menos un siloxano D que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, teniendo dicho siloxano D de 2 a 10 unidades siloxilo, idénticas o diferentes, de fórmula:



en la que:

- x'= 0, 1, 2 o 3; y'= 0, 1, 2 o 3, x'+y'= 0, 1, 2 o 3,
- 35 - el símbolo R² representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃, y
- el símbolo R³ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₆ o un radical alcoxilado que comprende eventualmente una función éster, y
- 40 - con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice y≥1,

C) un aditivo E susceptible de absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor que es el negro de acetileno,

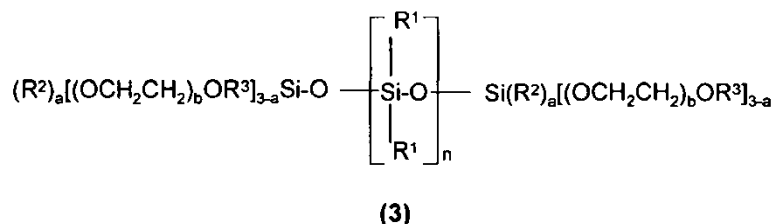
45 D) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de condensación F,

E) al menos una carga G, que es un carbonato de calcio de un diámetro particular medio superior a 0,1 μm eventualmente tratado en superficie por un ácido orgánico o un éster de ácido orgánico,

50 F) eventualmente al menos un promotor de adherencia H, y

G) eventualmente al menos un aditivo I tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante.

55 2. Composición poliorganosiloxano X según la reivindicación 1, en la que el poliorganosiloxano reticulable A es lineal y tiene por fórmula desarrollada:



en la que:

• los sustituyentes R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;

5 • los sustituyentes R₂, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C₁ a C₁₃, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;

• los sustituyentes R₃, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, en C₁ a C₆;

10 • n tiene un valor suficiente para conferir al poliorganosiloxano de fórmula A una viscosidad dinámica a 25°C que va de 1.000 a 1.000.000 mPa.s; y

• el índice a es igual a cero o 1 y el índice b es igual a cero o 1 ;

15 3. Composición de poliorganosiloxano X según la reivindicación 1, en la que el poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado se obtiene haciendo reaccionar, eventualmente *in situ*, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador C de funcionalización:

a) al menos un poliorganosiloxano A' que comprende unas unidades siloxilo de fórmula:



en la que:

- x+y= 0, 1, 2 o 3 ;

25 - los sustituyentes R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₃₀ y se seleccionan del grupo constituido por los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo; alquarilo y aralquilo, y

30 - al menos dos unidades siloxilo que comprenden un grupo ≡SiOH están presentes en el poliorganosiloxano A', con

b) al menos un silano polialcoxilado B de fórmula:



en la que:

- z = 0 o 1,

40 - el símbolo R² representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃, y

- los símbolos R³, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₆ o un radical alcoxilquilo que presenta eventualmente una función éster,

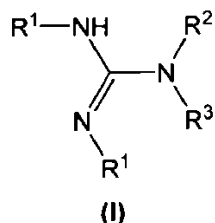
45 4. Composición de poliorganosiloxano X según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carga G es un carbonato de calcio tratado en superficie por un ácido esteárico.

5. Composición de poliorganosiloxano X según la reivindicación 3, en la que el catalizador C de funcionalización es la litina o la potasa.

50 6. Composición de poliorganosiloxano X según la reivindicación 1, en la que el catalizador de condensación F es un derivado del estaño, del zinc o del titanio o una guanidina eventualmente sililada.

7. Composición poliorganosiloxano X según la reivindicación 6, en la que el catalizador de condensación F es una guanidina que responde a la fórmula general (I):

55



en la que,

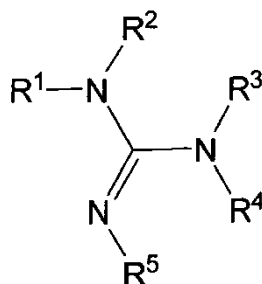
* los radicales R^1 , idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

5 * 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 alquilamina o alquilguanidina, y

10 * 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, alquilamina o alquilguanidina,

15 * 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 por uno o varios sustituyentes.

8. Composición de poliorganosiloxano X según la reivindicación 6, en la que el catalizador de condensación F es una guanidina de fórmula:



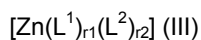
(II)

20 en la que,

25 * 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 anillo 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, y

30 * los radicales R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden estar unidos de dos en dos con el fin de formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes.

9. Composición de poliorganosiloxano X según la reivindicación 6 en la que el catalizador de condensación F es un complejo o una sal metálica del zinc de fórmula:



35 en la que:

• $r1 \geq 1$ y $r2 \geq 0$ y la suma $r1+r2=2$,

40 • el símbolo L^1 representa un ligando que es un anión β -dicarbonilato o el anión enolato de un compuesto β -dicarbonilado o un anión acetilacetato derivado de un β -cetoéster, y

• el símbolo L^2 representa un ligando aniónico diferente de L^1 .

45 10. Composición de poliorganosiloxano X según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

A) por 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilo idénticas o diferentes, de fórmula:



en la que:

55 - el símbolo $Z = [-(OCH_2CH_2)_c-OR^5]$, con $c=0$ o 1 ,

- a= 0, 1, 2 o 3; b= 0, 1, 2 o 3, a+b= 0, 1, 2 o 3,

- el símbolo R^4 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} ,

5 - el símbolo R^5 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilquilo que comprende eventualmente una función éster, y

- con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice $b \geq 1$, de manera que el poliorganosiloxano A contenga al menos un grupo alcoxilado Z,

10 B) de 1 a 50 partes en peso de al menos un siloxano D que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, teniendo dicho siloxano D de 2 a 10 unidades siloxilo, idénticas o diferentes, de fórmula:



en la que:

- $x'= 0, 1, 2$ o 3; $y'= 0, 1, 2$ o 3, $x'+y'= 0, 1, 2$ o 3,

20 - el símbolo R^2 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} ,

- el símbolo R^3 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilquilo que comprende eventualmente una función éster, y

25 - con la condición de que para al menos una unidad siloxilo, el índice $y' \geq 1$.

C) de 0,1 a 50 partes en peso de un aditivo E susceptible de absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor que es el negro de acetileno,

30 D) de 0,01 a 50 partes en peso de una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de condensación F,

35 E) hasta 250 partes en peso de al menos una carga G, que es un carbonato de calcio de un diámetro particular medio superior a $0,1 \mu m$ eventualmente tratado en la superficie por un ácido orgánico o un éster de ácido orgánico,

F) de 0 a 60 partes en peso de al menos un promotor de adherencia H, y

40 G) de 0 a 20 partes en peso de al menos un aditivo I, tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante.

11. Elastómero obtenido por reticulación en presencia de agua de la composición de poliorganosiloxano X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45 12. Utilización de la composición de poliorganosiloxano X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o del elastómero tal como se define según la reivindicación 11, para preparar unas juntas de silicona de estanqueidad que tienen una buena resistencia al envejecimiento en unos fluidos utilizados en un grupo motopropulsor.

50 13. Procedimiento de estanqueidad y de ensamblaje de al menos un componente de un grupo motor que comprende las etapas a) a d) siguientes:

a) se prepara una composición de poliorganosiloxano X según la invención y tal como se ha definido anteriormente,

55 b) se aplica dicha composición de 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, y

60 d) se ensambla dicho componente a otro componente del grupo motopropulsor de manera que la junta formada asegure el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo motopropulsor.