

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 815**

51 Int. Cl.:

C08G 77/08 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2012 PCT/FR2012/000270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012 E 12750406 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2748231**

54 Título: **Composición de silicona reticulable por deshidrogenocondensación en presencia de un catalizador de tipo carbeno**

30 Prioridad:

07.07.2011 FR 1156186

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
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**MALIVERNEY CHRISTIAN y
SAINT-JALMES LAURENT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 815 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

Composición de silicona reticulable por deshidrogenocondensación en presencia de un catalizador de tipo carbeno

5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis de las reacciones de deshidrogenocondensación que permite la polimerización/reticulación de silicona. Las especies reactivas implicadas son unos monómeros, oligómeros y/o polímeros de naturaleza poliorganosiloxano.

10 Las unidades reactivas implicadas en estas especies son, por un lado, las unidades $\equiv\text{SiH}$ y, por otro lado, las unidades $\equiv\text{SiOH}$. La deshidrogenocondensación entre estas unidades reactivas de silicona conduce a la formación de uniones $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ y a la liberación de hidrógeno gaseoso.

15 Esta deshidrogenocondensación es una alternativa a las vías de polimerización/reticulación conocidas en el campo de las siliconas, a saber la vía de la poliadición por reacción entre unas unidades $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{Si}$ -alqueno (vinilo), así como la vía de la policondensación por reacción entre unas unidades $\equiv\text{SiOR}$ y $\equiv\text{SiOR}$ (con R = alquilo). Todas estas vías de polimerización/reticulación conducen a unos productos de silicona más o menos polimerizados y más o menos reticulados, que pueden constituir unos productos utilizables en múltiples aplicaciones: adhesivos, productos de estanqueidad, productos de ensamblaje, imprimación de adherencia, revestimientos antiadherentes, espumas, etc.

20 Se conoce, por la patente francesa FR-B-1 209 131, que una reacción entre un silanol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y un denominado organosiloxano $[(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}]$ con Me = metilo y Ph = fenilo, por deshidrogenocondensación puede ser catalizada por un ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$).

25 Se conoce también utilizar un complejo de rodio ($\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$), por ejemplo tal como se cita en la patente americana US-B-4,262,107, un complejo del platino tal como el catalizador de Karstedt, los catalizadores metálicos a base de platino, de rodio, de paladio, o de iridio. Como catalizador a base de iridio se pueden citar los compuestos siguientes: $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$; $\text{Ir}(\text{H}(\text{Cl})_2(\text{TPP}))_3$; $[\text{IrCl}(\text{Cicloocten})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{TPP})_2$ e $\text{Ir}(\text{H}(\text{CO})(\text{TPP}))_3$, fórmulas en las que TPP significa un grupo trifenilfosfina y acac un grupo acetilacetato.

30 Otros ejemplos son unos catalizadores como las aminas, el níquel coloidal o el dilaurato de dibutilestaño (véase la obra de NOLL "Chemistry and technology of silicones", página 205, Academic Press, 1968-2ª edición). Sin embargo, los catalizadores a base de alquilestaño, a pesar de ser muy eficaces, generalmente incoloros, líquidos y solubles en los aceites de silicona, presentan el inconveniente de ser tóxicos (CMR2 tóxicos para la reproducción).

35 En la solicitud de patente francesa FR-A-2 806 930 se describen otros catalizadores tales como unos derivados de boro de tipo tris (pentafluorofenil)borano.

40 La patente americana US-B-4,262,107 describe una composición de silicona que comprende un polidimetildisiloxano con extremos de silanol, un reticulante constituido por un poliorganosiloxano de unidades $\equiv\text{SiH}$ en la cadena y con extremos trimetilsililo y un catalizador constituido por un complejo de rodio ($\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$). Esta composición de silicona reticulable por deshidrogenocondensación en presencia de un complejo de rodio se puede utilizar para la realización de revestimientos antiadherentes en unos soportes flexibles tales como el papel y las películas de plástico o de metal. La reticulación se lleva a cabo a una temperatura de 150°C.

45 La solicitud de patente europea EP-A-1 167 424 describe la obtención de copolímeros de silicona bloques lineales por deshidrogenocondensación de un polidimetilsiloxano con extremos de silanol y de un poliorganosiloxano que comprende unos grupos aromáticos y con extremos $\equiv\text{SiH}$ en presencia de un catalizador metálico que puede ser a base de platino, de rodio, de paladio o de iridio, siendo el platino particularmente preferido.

50 La solicitud de patente francesa FR-A-2 806 930 describe la utilización de derivados de boro de tipo tris(pentafluorofenil)borano a título de catalizador termoactivable para la deshidrogenocondensación entre un poliorganosiloxano de unidades $\equiv\text{SiH}$ y un poliorganosiloxano de unidades terminales $\equiv\text{SiOH}$. Tales composiciones de silicona reticulables por deshidrogenocondensación en presencia de ácidos de Lewis del tipo de los derivados de boro, son utilizables para la fabricación de revestimientos antiadherentes sobre soportes flexibles, en particular sobre papel, así como en la fabricación de espumas de silicona reticuladas en las que se controla la liberación de hidrógeno y la calidad de la red de reticulación.

60 Se destaca de esta revisión del estado de la técnica relativa a la catálisis de deshidrogenocondensación entre un poliorganosiloxano de unidad siloxilo $\equiv\text{SiOH}$ y un poliorganosiloxano de unidad siloxilo $\equiv\text{SiH}$, que existe una necesidad significativa de:

1) encontrar nuevos catalizadores no tóxicos,

65 2) disminuir la temperatura de activación del catalizador, y

3) limitar las reacciones secundarias.

5 La solicitud FR 03 41232 se refiere a un procedimiento de preparación de poliorganosiloxano por polimerización por apertura de anillo(s) y/o redistribución de poliorganosiloxano, en presencia de un catalizador (o cebador) constituido por al menos un carbeno nucleofílico.

La solicitud FR 06 03563 se refiere a un procedimiento de policondensación de poliorganosiloxano entre al menos una unidad $\equiv\text{SiOH}$ y al menos una unidad $\equiv\text{SiOR}$ utilizando también unos catalizadores con una estructura carbeno.

10 Sin embargo, los catalizadores de carbenos descritos en las dos solicitudes antes citadas, son inestables y deben ser, en general, o bien utilizados en forma cristalizada, o bien generados *in situ* a partir de sales precursoras. Ahora bien, los carbenos son unas especies muy reactivas que se degradan al aire libre, lo que implica conservarlos y manipularlos bajo atmósfera inerte.

15 El documento FR 2 856 690 describe un procedimiento de deshidrogenocondensación en presencia de un catalizador metálico a base de iridio que posee un ligando que puede comprender un carbeno.

20 Así, uno de los objetivos de la presente invención es proponer una composición de silicona que comprende unos componentes portadores de grupos $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{SiOH}$ y polimerizable/reticulable por una reacción de deshidrogenocondensación, en presencia de una nueva composición catalítica, estable al aire libre durante varios meses y por lo tanto fácilmente transportable, lo que permite una utilización industrial fácil sin necesitar etapas suplementarias para generarlo *in situ*.

25 Otro objetivo de la presente invención es proponer un nuevo catalizador no tóxico para la deshidrogenocondensación de los organopolisiloxanos portadores de grupos $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{SiOH}$, poco costosos de sintetizar ya que no presentan las limitaciones de los catalizadores con estructura carbeno de la técnica anterior, en particular relacionadas con su inestabilidad, y que necesita una síntesis en medio anhidro y/o una etapa de purificación por sublimación con rendimientos muy bajos.

30 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición del tipo del mencionado en el enunciado de los objetivos anteriores; debiendo este procedimiento ser rápido, económico y con un buen rendimiento en términos de calidad de producto final obtenido.

35 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de realización de al menos un revestimiento sobre un soporte (preferiblemente flexible), que consiste en utilizar el procedimiento de reticulación/polimerización o de la composición mencionada anteriormente.

40 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de realización de al menos un artículo de espuma de silicona reticulada, que consiste en utilizar el procedimiento de reticulación/polimerización indicado y/o la composición mencionada anteriormente en los objetivos, permitiendo este procedimiento controlar el volumen de hidrógeno gaseoso liberado y la calidad del elastómero formado.

Se entiende que el término "elastómero" se toma en el sentido que se le da.

45 Para alcanzar este objetivo, la solicitante ha tenido el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que la utilización de carbenos estables en solución alcohólica permitía catalizar la reacción de deshidrogenocondensación de los organopolisiloxanos, para la reticulación de las composiciones elastómeras, por ejemplo para la obtención de masillas o de soportes de revestimientos o de espumas de silicona.

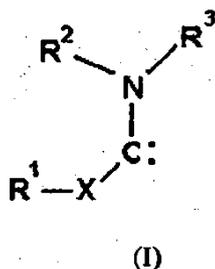
50 Así, la invención se refiere en primer lugar a una composición siloxánica X, polimerizable o reticulable por deshidrogenocondensación que comprende:

55 - al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano B que tiene, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiH}$;

- al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano C que presenta, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiOH}$;

- una composición catalítica Y' que comprende:

60 a) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A que es un carbeno de la fórmula (I) siguiente:



con:

5 - siendo el símbolo X seleccionado entre el grupo constituido por los átomos o grupos siguientes: -O-, -S-, -N(R)- y -P(R)-, con R siendo un grupo de C₁-C₃₀,

- siendo R¹, R² y R³ unos grupos eventualmente sustituidos, idénticos o diferentes, de C₁-C₃₀ y que comprenden eventualmente uno o varios átomos seleccionados entre el grupo constituido por: S, P, Si, N y O, y

10 - los símbolos X, R¹, R² y R³, tomados de dos en dos pueden formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros, y

b) al menos un disolvente que comprende al menos un alcohol G.

15 - eventualmente al menos una resina poliorganosiloxánica D; y

- eventualmente al menos una carga E.

20 La composición catalítica Y' de policondensación por deshidrogenocondensación utilizada conforme a la invención es eficaz y económica, en particular frente a unos catalizadores platínicos.

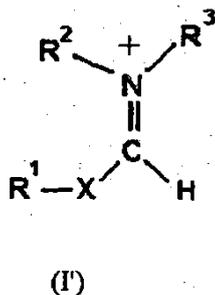
Una de las ventajas de los procedimientos de deshidrogenocondensación tal como se reivindican, consisten en utilizar unas composiciones catalíticas Y' que comprenden al menos un carbeno que es estable en solución a 20°C.

25 Preferentemente, la composición catalítica está compuesta exclusivamente de uno o varios alcoholes G y del catalizador de policondensación A según la invención. El alcohol G estará presente en la composición catalítica Y' a razón de al menos un 50% en peso con respecto al peso total de dicha composición catalítica Y', y preferentemente de al menos un 55% en peso y aún más preferiblemente a razón de al menos un 60% en peso con respecto al peso total de dicha composición catalítica Y'.

30 Unos procedimientos de preparación de la composición catalítica Y' (carbenos estables en solución en un disolvente que comprende al menos un alcohol G) se describen en la solicitud de patente FR 10 50108. Estos procedimientos consisten en preparar el carbeno por desprotonación de una sal precursora con la ayuda de al menos una base fuerte eventualmente generada *in situ*, siendo dicha desprotonación realizada en un disolvente que comprende al menos un alcohol.

Más precisamente, un procedimiento de preparación de una composición catalítica Y' según la invención comprende las etapas siguientes:

40 a) se hace reaccionar, preferentemente a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C, al menos una base fuerte, eventualmente generada *in situ* con al menos un compuesto A' precursor del carbeno de la fórmula (I), siendo dicho compuesto A' una sal que comprende una función iminio de estructura (I') siguiente:



45 con:

- siendo el símbolo X elegido entre el grupo constituido por los átomos o los grupos siguientes: -O-, -S-, -N(R)- y -

◆ sililo, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$, con el símbolo R^b correspondiendo a un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo, sililo o siloxanilo, correspondiendo el símbolo R^c a un grupo alquilo, arilo y siendo el símbolo x un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

5 ◆ amina, preferentemente $-\text{N}(\text{R}^a)_2$, con el símbolo R^a correspondiendo a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo;

- los sustituyentes $\text{T}_1, \text{T}_2, \text{T}_3, \text{T}_3', \text{T}_4$ y T_4' pueden formar, de dos en dos, cuando están situados en dos vértices adyacentes en las fórmulas (III) y (III'), una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada,

10 - el símbolo Z_1 representa, independientemente un anión derivado de un ácido de Brønsted (ácido prótico) preferentemente seleccionado del grupo constituido por:

15 - los ácidos carboxílicos de fórmula $\text{G}^\circ\text{-COOH}$ en la que el símbolo G° representa un alquilo, y ventajosamente un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{22}$; un arilo, ventajosamente un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ eventualmente sustituido con uno o varios alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$;

- los ácidos sulfónicos de fórmula $\text{G}^\circ\text{-SO}_3\text{H}$ en la que el símbolo G° es tal como se ha definido anteriormente;

20 - los ácidos fosfóricos de fórmula $\text{G}_\circ\text{-PO}_3\text{H}$ en la que el símbolo G_\circ es tal como se ha definido anteriormente;

- los ácidos minerales siguientes: HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 y HBF_4 , tomados solos o en combinación entre ellos;

25 y sus mezclas.

En lo referente a la sal (III), el anión Z_1^- es el anión derivado de un ácido de Brønsted (ácido prótico) orgánico o mineral. Habitualmente, el anión Z_1^- deriva de un ácido que presenta un pKa inferior a 6. Preferentemente, Z_1^- deriva de un ácido de pKa inferior a 4, mejor aún inferior a 2. Los pKa en cuestión aquí son los pKa de los ácidos tales como se miden en agua.

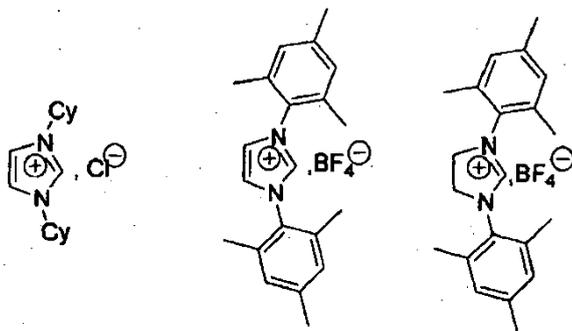
30 Unos ejemplos de ácidos son los ácidos carboxílicos de fórmula: $\text{G}^\circ\text{-COOH}$, en la que el símbolo G° representa un grupo: alquilo, por ejemplo de C_1 a C_{22} ; arilo, por ejemplo de C_6 a C_{18} , eventualmente sustituido con uno o varios alquilo, preferentemente uno o varios alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$); los ácidos sulfónicos de fórmula: $\text{G}^\circ\text{-SO}_3\text{H}$, en la que el símbolo G° es tal como se ha definido antes; y los ácidos fosfónicos de fórmula: $\text{G}^\circ\text{-PO}_3\text{H}$ en la que el símbolo G° es tal como se ha definido antes; otros ácidos son HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 y HBF_4 .

40 Unos ejemplos preferidos de ácidos carboxílicos son el ácido acético, el ácido benzoico, y el ácido esteárico. A título de ácido sulfónico preferido, se citará el ácido bencenosulfónico y a título de ácido fosfónico preferido, se mencionará el ácido fenilfosfónico.

Se prefieren más particularmente los aniones Z_1^- derivados de los ácidos HCl, HI y HBF_4 y HPF_6 .

45 Así, unos aniones Z_1^- particularmente preferidos, son los aniones halogenuro y el tetrafluoroborato y hexafluorofosfato.

Se darán a continuación algunos ejemplos de sales de imidazolio.

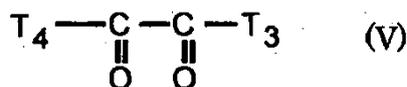


50 Estos consumibles están o bien disponibles en el comercio, o bien son fácilmente preparados por el experto en la materia a partir de compuestos comerciales.

Un método de síntesis de las sales de fórmula (III) en la que $A = B = C$, se describe en el documento US-B-5 077 414.

Este procedimiento comprende la reacción:

5 ⇒ de un compuesto α -dicarbonilado de la fórmula (V) siguiente:



10 en la que los símbolos T_3 y T_4 son tales como se han definido antes

⇒ con HCHO y dos aminas de fórmulas T_1-NH_2 y T_2-NH_2 , en presencia de un ácido apropiado. Los símbolos T_1 y T_2 son tales como se han definido antes.

15 La naturaleza del anión Z1 en las sales de la fórmula (III) depende del ácido utilizado en esta etapa. Los ácidos utilizables son, por ejemplo, los enumerados anteriormente y aquellos de los que deriva Z1.

Otros métodos de preparación de las sales de la fórmula (III) están propuestos en Chem. Eur. J. 1996, 2, n°12, páginas 1627-1636 y Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2162-2187.

20 La reacción para la preparación de los carbenos utilizados como catalizadores se efectúa en un disolvente que comprende al menos un alcohol G o una mezcla de alcohol G, con el fin de obtener unos carbenos estables en una composición o solución a base de alcohol.

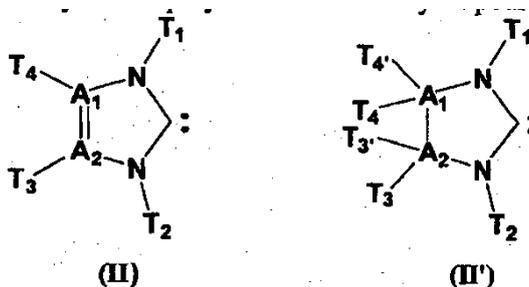
25 Preferentemente, el alcohol G presente en este disolvente responde a la fórmula R^oOH , en la que R^o corresponde a un grupo: alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, alquino, arilalquilo, sililo o siloxano, y preferentemente el símbolo R^o se selecciona entre el grupo constituido por: un metilo, un etilo, un propilo y un butilo.

30 En un modo de realización preferido para la reacción de síntesis de carbenos en solución, la base fuerte se selecciona del grupo de los hidróxidos, de los alcoholatos, de los hidratos y de los amiduros alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente del sub-grupo que comprende: CH_3ONa , terc-butolato de potasio, KOH, NaOH, $CH_3CH_2OMgOCH_2CH_3$ y sus mezclas.

35 Según una eventualidad, esta base fuerte puede formarse *in situ*, por ejemplo por adición de sodio, de hidruro de sodio, o de magnesio en el alcohol considerado. Es por eso que los alcoholatos pueden ser generados *in situ*.

Ventajosamente, la desprotonación produce una sal que precipita y que se separa de la solución de carbenos, siendo entonces dicha solución utilizable en los procedimientos de la invención descritos a continuación como composición catalítica Y' .

40 Preferentemente, la composición catalítica Y' según la invención comprende un catalizador de policondensación A que tiene por fórmula (II) o (II'):



45 en las que:

- los símbolos A_1 y A_2 representan independientemente un átomo de carbono o de nitrógeno, entendiéndose que:

50 1) en la fórmula (II), cuando el símbolo A_1 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_4 no está presente y cuando el símbolo A_2 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_3 no está presente; y

2) en la fórmula (II'), cuando el símbolo A_1 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_4 o T_4' no está presente y cuando el símbolo A_2 representa un átomo de nitrógeno N, entonces el símbolo T_3 o T_3' no está presente;

- los símbolos T_3 , T_3' , T_4 y T_4' representan independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo: alquilo, cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi; arilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi, alqueno, alquino o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con un grupo alquilo o alcoxi;

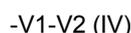
5 - los símbolos T_3 y T_4 pueden formar juntos y con A_1 y A_2 cuando estos representan cada uno un átomo de carbono, un arilo, entendiéndose que en este caso T_3' y T_4' no están presentes;

10 - los símbolos T_1 , T_2 , T_3 , T_3' , T_4 y T_4' pueden formar de dos en dos, cuando están situados en dos vértices adyacentes en las fórmulas (II) y (II'), una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, y

- los símbolos T_1 y T_2 representan independientemente el uno del otro:

15 1) un grupo: alquilo, un cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo, alquilo perfluorado o eventualmente sustituido con un grupo perfluoroalquilo, cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi; arilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi, alqueno, alquino o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con un grupo alquilo o alcoxi; o

20 2) un radical monovalente de la fórmula (IV) siguiente:



en la que :

25 - V_1 es un grupo divalente hidrocarbonado saturado o no, preferentemente un alqueno lineal o ramificado de C_1 - C_{10} , eventualmente sustituido, y

- V_2 es un grupo monovalente seleccionado del grupo constituido por los sustituyentes siguientes:

30 - alcoxi, $-OR^a$, con el símbolo R^a correspondiendo a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo;

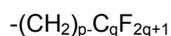
35 - sililo, $-Si(OR^b)_x(R^c)_{3-x}$, con el símbolo R^b correspondiendo a un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, sililo o siloxano, con el símbolo R^c correspondiendo a un grupo alquilo o arilo y siendo el símbolo x un número entero igual a 0, 1, 2 o 3; y

- amina preferentemente $-N(R^a)_2$, con el símbolo R^a correspondiendo a un átomo de hidrógeno o a un grupo alquilo o arilo.

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

45 Unos ejemplos de grupos alquilo son en particular metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo, isobutilo, n-butilo, n-pentilo, isoamilo y 1,1-dimetilpropilo. La parte alquilo del grupo alcoxi es tal como se ha definido anteriormente.

El grupo alquilo perfluorado o eventualmente sustituido con un grupo perfluoroalquilo corresponde, preferentemente a la fórmula:



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

55 La expresión arilo designa un grupo hidrocarbonado aromático, que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, monocíclico o policíclico y preferentemente monocíclico o bicíclico. Se debe entender que, en el ámbito de la invención, por grupo aromático policíclico, se entiende un grupo que presenta dos o más núcleos aromáticos, condensados (ortocondensados o orto y pericondensados) los unos a los otros, es decir que presentan, de dos en dos, al menos dos carbonos en común.

60 Dicho grupo hidrocarbonado aromático ("arilo") está eventualmente sustituido por ejemplo por uno o varios alquilo de C_1 - C_3 , uno o varios grupos hidrocarbonados halogenados (por ejemplo CF_3), uno o varios alcoxi (por ejemplo CH_3O) o uno o varios grupos hidrocarbonados que comprenden una o varias unidades cetona (por ejemplo CH_3CO-).

A título de ejemplo de arilo, se pueden mencionar los radicales fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo.

65 La expresión arilalquilo designa un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente, sustituido con uno o varios

grupos arilo sobre su cadena hidrocarbonada, siendo el grupo arilo tal como se ha definido anteriormente. Unos ejemplos son bencilo y trifenilmetilo.

5 Por cicloalquilo, se entiende un grupo hidrocarbonado saturado mono- o policíclico, preferentemente mono- o bicíclico, que presenta preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, mejor aún de 3 a 8. Por grupo hidrocarbonado saturado policíclico, se entiende un grupo que presenta dos o más núcleos cíclicos unidos los unos a los otros por unos enlaces α y/o condensados de dos en dos. Unos ejemplos de grupos cicloalquilo policíclicos son adamantano y norbornano. Unos ejemplos de grupo cicloalquilo monocíclico son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

10 Por alqueno, se entiende una cadena hidrocarbonada insaturada, lineal o ramificada, sustituida o no, que presenta al menos un doble enlace olefínico, y más preferiblemente un único doble enlace. Preferentemente, el grupo alqueno presenta de 2 a 8 átomos de carbono, mejor aún de 2 a 6. Esta cadena hidrocarbonada comprende eventualmente al menos un heteroátomo tal como O, N, S. Unos ejemplos preferidos de grupos alqueno son los grupos alilo y homoalilo.

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

20 Por sililo, se entiende según la invención un grupo lineal o ramificado que contiene al menos un átomo de silicio. Las cadenas polidimetilsiloxano son unos ejemplos de grupo sililo.

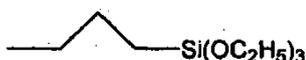
25 Los carbenos de la fórmula (II) y (II') pueden presentar al menos dos núcleos condensados, es decir que dos grupos entre al menos T_1 , T_2 , T_3 , T_3' , T_4 y T_4' situados sobre dos vértices adyacentes, forman juntos una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, que presenta preferentemente de 3 a 6 átomos de carbonos. Por cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, se entiende una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que puede presentar o no una o varias insaturaciones de tipo doble enlace olefínico o triple enlace acetilénico.

30 En lo referente a las formas preferidas de realización en las fórmulas (II) o (II'), son unas formas en las que $A_1 = A_2 =$ átomo de carbono en la fórmula (II) dada antes.

35 Unos significados preferidos para los símbolos T_1 y T_2 en esta fórmula (II) son:

- alquilo, en particular n-propilo, n-pentilo, neo-pentilo ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$);
- cicloalquilo, en particular ciclopentilo, ciclohexilo o adamantilo;
- 40 - alqueno, en particular alilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), metalilo ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$);
- alquino, en particular propargilo, homopropargilo ($-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$);

45 o un grupo monovalente (V) definido antes, en particular:



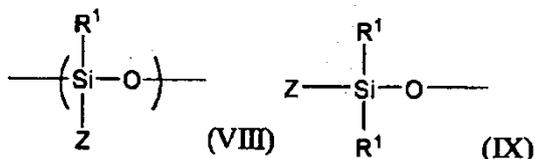
50 Todavía en la fórmula (II) y preferentemente, los símbolos T_3 y T_4 corresponden ambos al hidrógeno o forman juntos un arilo, y mejor aún un fenilo.

A título de ejemplos de carbenos, se pueden citar los descritos en la tabla 2, página 48 de la publicación "Bourissou *et al.* Chem. Rev. 2000, 100, 39-91".

55 La cantidad de catalizador de policondensación A según la invención puede estar comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total de la composición X según la invención, preferentemente entre el 0,1 y el 5% en peso.

60 Otro objeto de la invención consiste en la utilización de al menos una composición catalítica Y' según la invención y tal como se define en la presente solicitud para la deshidrogenocondensación entre, por un lado, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano B que tiene, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiH}$ y, por otro lado, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano C que presenta, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiOH}$.

De manera preferida, los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxanos B de unidades reactivas $\equiv\text{SiH}$ poseen al menos una unidad de la fórmula (VIII) y acaban en unas unidades de fórmula (IX) o son unos cíclicos constituidos de unidades de la fórmula (VIII) representadas a continuación:



5

en las que:

- los símbolos R^1 , idénticos o diferentes y representan:

10

* un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

15

* un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,

* un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

20

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo por unos halógenos, unos alquilo y/o unos alcoxilo que contienen 1 a 3 átomos de carbono,

- los símbolos Z son iguales o diferentes y representan:

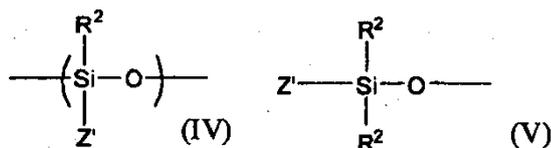
25

* un radical hidrógeno, o

* un grupo R^1 , con la condición de que haya, por molécula, al menos dos símbolos Z que representen un átomo de hidrógeno.

30

Según un modo de realización preferido, los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxanos C de unidades reactivas $\equiv\text{SiOH}$ poseen al menos una unidad de la fórmula (IV) y acaban en unas unidades de la fórmula (V), o cíclicos constituidas de unidades de la fórmula (IV) representadas a continuación:



35

en las que:

- los símbolos R^2 , idénticos o diferentes y representan:

40

* un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

45

* un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,

* un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

50

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo por unos halógenos, unos alquilo y/o unos alcoxilo que contienen 1 a 3 átomos de carbono, y

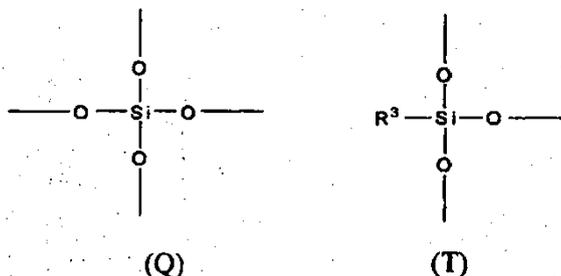
* los símbolos Z' son iguales o diferentes y representan:

55

▪ un grupo hidroxilo, o

▪ un grupo R^2 con la condición de que por molécula, al menos dos símbolos Z representen un grupo hidroxilo -OH.

Las especies de tipo B y C pueden también incluir en su estructura unas unidades denominadas (Q) o (T) definidas como se indica a continuación:



5

con R³ pudiendo representar uno de los sustituyentes propuestos para R¹ o R².

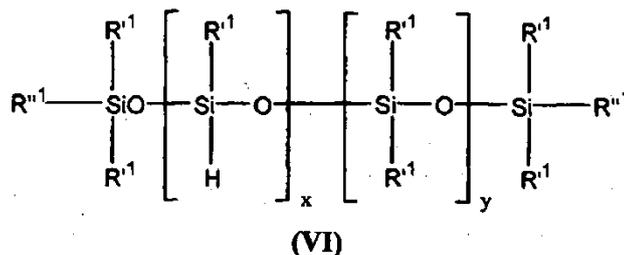
10

Según una variante ventajosa de la invención, los poliorganosiloxanos B utilizados comprenden de 1 a 50 unidad(es) siloxilo ≡SiH por molécula.

Según una variante ventajosa de la invención, los poliorganosiloxanos C utilizados comprenden de 1 a 50 unidad(es) siloxilo ≡SiOH por molécula.

15

Son en particular preferidos, a título de derivados B, los monómeros, oligómeros, polímeros organosiloxanos B de unidad reactiva ≡SiH que responden a la fórmula general (VI):



20 en la que:

- x y y representan cada uno un número entero o fraccionario que varía entre 0 y 200

25

- R¹ y R^{m1} representan independientemente el uno del otro:

* un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

30

* un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,

* un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

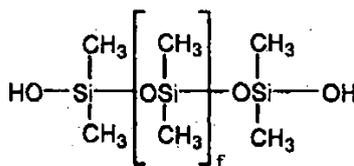
35

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo, y

- pudiendo R^{m1} también corresponder al hidrógeno, con la condición según la cual los radicales R^{m1} corresponden al hidrógeno cuando x = 0.

40

Son en particular preferidos, a título de derivados C, los monómeros, oligómeros, polímeros organosiloxanos C de unidad reactiva ≡SiOH que responden a la fórmula general (VII):



S4

con $1 \leq f \leq 1200$ preferentemente $50 \leq f \leq 400$, y más preferiblemente aún $150 \leq f \leq 250$.

- 5 A partir del momento en el que las especies siloxánicas B y C son unos oligómeros o unos polímeros, éstos se pueden describir como se indica a continuación.

10 El poliorganosiloxano B puede ser lineal (por ejemplo (VII)), ramificado o cíclico. Por razones económicas, su viscosidad es preferentemente inferior a 100 mPa.s; los radicales orgánicos idénticos o diferentes son preferentemente metilo, etilo y/o fenilo. Cuando éste es lineal, los átomos de hidrógeno de las funciones $\equiv\text{SiH}$ se unen directamente a los átomos de silicio situados al final de cadena y/o en la cadena.

15 A título de ejemplo de constituyente B lineal, se pueden citar los polimetilhidrogenosiloxanos con extremos trimetilsiloxilo y/o hidrogenodimetilsiloxi.

Entre los polímeros cíclicos, se pueden citar los que responden a las fórmulas siguientes:



- 20 El constituyente C puede presentar una viscosidad que puede alcanzar 200 000 mPa.s. Por razones económicas, se selecciona un constituyente cuya viscosidad es generalmente del orden de 20 a 10 000 mPa.s.

25 Los grupos orgánicos idénticos o diferentes generalmente presentes en los constituyentes C, aceites o gomas α,ω -hidroxiladas, son los radicales metilo, etilo, fenilo, trifluoropropilo. Preferentemente, al menos el 80% en número de dichos grupos orgánicos son unos grupos metilo unidos directamente a los átomos de silicio. En el ámbito de la presente invención, se prefieren más especialmente los α,ω -bis (hidroxi)polidimetilsiloxanos.

30 El poliorganosiloxano C puede ser una resina. Las resinas C con funciones silanol presentan por molécula al menos unas unidades $\text{R}'\text{SiO}_{1/2}$ (unidad M) y $\text{R}'^2\text{SiO}_{2/2}$ (unidad D), en asociación con al menos una de las unidades $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ (unidad T) y $\text{SiO}_{4/2}$ (unidad Q). Los radicales R' generalmente presentes son metilo, etilo, isopropilo, tertio-butilo y n-hexilo. Como ejemplos de resinas, se pueden citar las resinas $\text{MQ}^{(\text{OH})}$, $\text{MDQ}^{(\text{OH})}$, $\text{TD}^{(\text{OH})}$ y $\text{MDT}^{(\text{OH})}$.

35 Es posible utilizar unos disolventes de los poliorganosiloxanos B o C con el fin de ajustar la viscosidad de la composición. A título de ejemplos de tales disolventes clásicos de polímeros siliconas, se pueden citar los disolventes de tipo aromático tales como xileno y tolueno, los disolventes alifáticos saturados tales como hexano, heptano, white-spirit[®], tetrahidrofurano y dietiléter, y los disolventes clorados tales como cloruro de metileno y percloroetileno. En el ámbito de la presente invención, se preferirá no obstante no utilizar un disolvente.

40 La relación molar $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ está ventajosamente comprendida entre 1 y 100, preferentemente entre 10 y 50 y, más preferiblemente aún entre 15 y 45.

45 La composición según la invención puede también comprender una o varias resinas poliorganosiloxanos D. Estas resinas son unos oligómeros o polímeros poliorganosiloxanos ramificados bien conocidos y están disponibles en el comercio. Están presentes en forma de soluciones, preferentemente siloxánicas. Presentan, en su estructura, al menos dos unidades diferentes seleccionadas entre las de la fórmula:

$\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ (unidad M), $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ (unidad D), $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ (unidad T) y $\text{SiO}_{4/2}$ (unidad Q), siendo al menos una de estas unidades una unidad T o Q.

- 50 Los radicales R' son idénticos o diferentes y se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C_1 - C_6 , los radicales alquencil C_2 - C_4 -fenilo o trifluoro-3,3,3 propilo.

Se pueden citar por ejemplo: como radicales R' alquilo, los radicales metilo, etilo, isopropilo, tertio-butilo y n-hexilo, y como radicales R' alquencil, los radicales vinilos.

55 Se debe entender que en las resinas poliorganosiloxanos D del tipo antes citado, una parte de los radicales R' son unos radicales alquencil.

- 5 Como ejemplos de oligómeros o de polímeros organopolisiloxanos ramificados D, se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas TD y las resinas MDT, pudiendo las funciones alqueno ser portadas por las unidades M, D y/o T. Como ejemplos de resinas -E- que son muy convenientes, se pueden citar las resinas MDQ o MQ viniladas que tienen una cantidad ponderal de grupos vinilo comprendida entre el 0,2 y el 10% en peso, siendo estos grupos vinilo portados por las unidades M y/o D.
- 10 Esta resina D está ventajosamente presente en una concentración comprendida entre el 5 y el 70% en peso con respecto al conjunto de los constituyentes de la composición, preferentemente entre el 10 y el 60% en peso y, más preferiblemente aún, entre el 20 y el 60% en peso.
- 15 La composición según la invención puede también contener una carga E preferentemente mineral y seleccionada entre las materias silíceas o no. Cuando se trata de materias silíceas, pueden desempeñar la función de carga de refuerzo o de semi-refuerzo. Las cargas silíceas de refuerzo se seleccionan entre las sílices coloidales, los polvos de sílice de combustión y de precipitación o sus mezclas.
- 20 Estos polvos presentan un tamaño medio de partículas generalmente inferior a 0,1 μm y una superficie específica BET superior a 50 m^2/g , preferentemente comprendida entre 100 y 300 m^2/g .
- También se pueden emplear las cargas silíceas de semi-refuerzo tales como unas tierras de diatomeas o cuarzo triturado.
- 25 En lo referente a las materias minerales no silíceas, estas pueden intervenir como carga mineral de semi-refuerzo o de relleno. Unos ejemplos de estas cargas no silíceas utilizables solas o en mezcla son el negro carbón, el dióxido de titanio, el óxido de aluminio, la alúmina hidratada, la vermiculita expandida, el circonio, un circonato, la vermiculita no expandida, el carbonato de calcio, el óxido de zinc, la mica, el talco, el óxido de hierro, el sulfato de bario y la cal apagada. Estas cargas tienen una granulometría generalmente comprendida entre 0,001 y 300 μm y una superficie BET inferior a 100 m^2/g .
- 30 De manera práctica pero no limitativa, la carga empleada es una sílice.
- La carga puede ser tratada con la ayuda de cualquier agente de compatibilización apropiado y en particular el hexametildisilazano. Para más detalles a este respecto, se puede hacer referencia, por ejemplo, a la patente FR-B-2 764 894.
- 35 En el plano ponderal, se prefiere utilizar una cantidad de carga comprendida entre el 5 y el 30% y preferentemente entre el 7 y el 20% en peso con respecto al conjunto de los constituyentes de la preparación.
- Naturalmente, la composición puede ser enriquecida con la ayuda de todo tipo de aditivos según las aplicaciones finales consideradas.
- 40 En la aplicación anti-adherencia sobre soportes flexibles (papel o película de polímero) la composición puede comprender un sistema modulador de adherencia seleccionado entre los sistemas conocidos. Puede tratarse de los descritos en la patente francesa FR-B-2 450 642, la patente US-B-3,772,247 o la solicitud de patente europea EP-A-0 601 938.
- 45 Otros aditivos funcionales de esta composición pueden ser unos bactericidas, unos fotosensibilizadores, unos fungicidas, unos inhibidores de corrosión, unos agentes anticongelantes, unos agentes de humectación, unos antiespumantes, unos látex sintéticos, unos colorantes o unos acidificantes.
- 50 Entre los aditivos clásicos, se pueden citar también los promotores de adherencias tales como, por ejemplo, los que comprenden al menos un organosilano alcoxilado, al menos un compuesto organosiliciado epoxidado, y al menos un quelato de metal y/o un alcóxido metálico por ejemplo
- VinilTriMetoxiSilano o VTMO
 - GLYcidoxipropiltriMetOxisilano) o GLYMO, y
 - titanato de terc-butilo o TBOT.
- 60 Esta composición puede ser una solución o una emulsión. En este último caso, puede comprender entonces al menos un tensioactivo y eventualmente al menos un agente de fijación del pH tal como $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y/o $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.
- 65 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición siloxánica X según la invención y tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que se

efectúa una reacción de deshidrogenocondensación entre dichos compuestos B y C, y por que dicha deshidrogenocondensación se inicia por la composición catalítica Y' tal como se ha definido anteriormente.

Para la adición del catalizados son posibles al menos dos modos de realización.

Este puede, por ejemplo, ser añadido a la mezcla de los compuestos B y C, por ejemplo unos polímeros del tipo S1, S2 o S3 con un polímero del tipo S4, o bien, preferentemente, ser previamente mezclado con el compuesto C, por ejemplo el polímero del tipo S4, antes de ser puesto en presencia del compuesto B, por ejemplo el polímero S1 o S2 o S3.

Sea cual sea la variante considerada, el catalizador se utiliza preferentemente en solución en un disolvente que comprende al menos un alcohol.

Generalmente, las mezclas se realizan bajo agitación a temperatura ambiente.

La solución de catalizador puede, por ejemplo, ser utilizada para preparar un baño con el o los monómeros, oligómeros y/o polímeros a polimerizar y/o reticular por deshidrogenocondensación, de manera que la concentración del o de los catalizadores presentes esté comprendida entre el 0,01 y el 5% en peso en dicho baño, y preferentemente entre el 0,05 y el 0,5%.

La preparación de la composición de silicona según la invención, utilizable en particular como base de revestimiento para la realización de revestimientos con carácter hidrófugo se efectúa con la ayuda de los medios y según las metodologías de mezclas bien conocidos por el experto en la técnica, ya se trate de composiciones con o sin disolventes o de emulsiones.

La invención se refiere también a un procedimiento de realización de al menos un revestimiento sobre un soporte, preferentemente flexible, caracterizado por que consiste esencialmente en aplicar sobre este soporte una composición siloxánica X según la invención y tal como se ha definido anteriormente, después en dejar reticular la composición siloxánica X eventualmente después de la activación térmica a una temperatura de al menos 50°C y preferentemente comprendida entre 50°C y 130°C, por ejemplo hasta una temperatura de al menos 110°C, y que no supere los 130°C.

Conforme a este procedimiento, las composiciones pueden ser aplicadas con la ayuda de dispositivos utilizados en las máquinas industriales de revestimiento del papel tales como un cabezal de revestimiento de cinco rodillos, unos sistemas con láminas de aire o con barra igualadora, sobre soportes o materiales flexibles, y después ser endurecidas por circulación en hornos de túnel calentados a una temperatura comprendida entre 50 y 130°C y por ejemplo entre 100 y 110°C.

Dichas composiciones pueden ser depositadas sobre cualquier material o sustrato flexible tal como papeles de tipos diversos (supercalandrado, estucado, satinado), cartones, hojas de celulosa, hojas de metal, películas de material plástico (poliéster, polietileno, polipropileno, etc.).

Las cantidades de las composiciones depositadas son del orden de 0,5 a 2 g por m² de superficie a tratar, lo que corresponde a un depósito de capas del orden de 0,5 a 2 μm.

Los materiales o soportes así revestidos pueden ulteriormente ser puestos en contacto con unas materias adhesivas cualesquiera, caucho, acrílicos u otros, sensibles a la presión. El material adhesivo es entonces fácilmente desprendible de dicho soporte o material.

Los soportes flexibles revestidos de una película de silicona anti-adherente pueden ser, por ejemplo:

- una cinta adhesiva cuya cara interna está revestida de una capa de adhesivo sensible a la presión y cuya cara externa comprende el revestimiento de silicona antiadherente;

- o un papel o una película de polímero de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión;

- o una película de polímero del tipo policloruro de vinilo (PVC), polipropileno, polietileno o polietilentereftalato.

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de realización de al menos un artículo de espuma de silicona reticulada, caracterizado por que consiste esencialmente en hacer reticular una composición tal como se ha definido anteriormente, utilizando preferentemente unos organosiloxanos B y C tales como se han definido anteriormente, en condiciones de control de la reacción que permitan la formación de una espuma de silicona.

Las composiciones según la invención son útiles en el campo de los revestimientos antiadherentes en las pinturas, de la encapsulación de componentes eléctricos y electrónicos, de los revestimientos para textiles, así como en el

campo del enfundado de fibras ópticas.

5 La invención tiene también por objeto cualquier revestimiento obtenido por reticulación y/o polimerización de la composición siloxánica X según la invención y tal como se ha definido anteriormente. Estos revestimientos pueden ser de tipo barniz, revestimiento adhesivo, revestimiento antiadherente y/o tinta.

La invención tiene también como objetivo:

10 - cualquier artículo constituido de un material sólido del cual una superficie al menos está revestida con la composición siloxánica X anteriormente mencionada reticulada y/o polimerizada térmicamente;

- así como la espuma de silicona reticulada obtenida por reticulación de una composición siloxánica X anteriormente mencionada.

15 EJEMPLOS

Ejemplo 1:

20 Se mezclan bajo agitación magnética 4 g de un aceite de polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado de viscosidad 100 mPa.s con 0,2 g de aceite MD_nM de viscosidad comprendida entre 20 y 25 mPa.s. La relación molar SiH/SiOH es igual a 1,4. Se añaden de una vez 0,05 mmoles de carbeno NHC-Cy₂ [1,3-(diciclohexil)imidazolideno] en forma de solución etanólica (un 40% en peso de carbeno NHC-Cy₂ en etanol) de una vez. En menos de un minuto, la mezcla lleva a una espuma de volumen 4 veces el volumen inicial.

25 La unidad siloxilo M=(CH₃)SiO_{1/2}

La unidad siloxilo D'=(CH₃)(H)SiO_{2/2}

REIVINDICACIONES

1. - Composición siloxánica X, polimerizable o reticulable por deshidrogenocondensación que comprende:

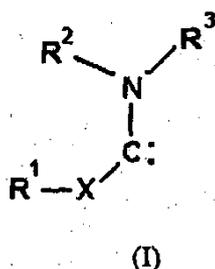
5 - al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano B que tiene, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiH}$;

- al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano C que tiene, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiOH}$;

10 - una composición catalítica Y' que comprende:

a) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A que es un carbeno de la fórmula (I) siguiente:

15



con:

20 - el símbolo X seleccionándose entre el grupo constituido por los átomos o grupos siguientes: -O-, -S-, -N(R)- y -P(R)-, con R siendo un grupo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$,

- siendo R^1 , R^2 y R^3 unos grupos eventualmente sustituidos, idénticos o diferentes, de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ y que comprenden eventualmente uno o varios átomos seleccionados entre el grupo constituido por: S, P, Si, N y O, y

25 - los símbolos X, R^1 , R^2 y R^3 , tomados de dos en dos pueden formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros, y

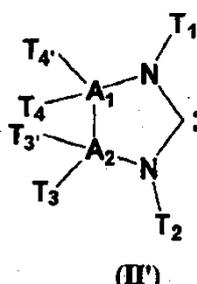
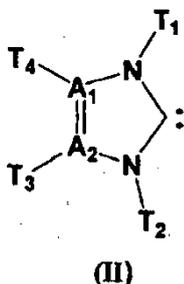
b) al menos un disolvente que comprende al menos un alcohol G.

30 - eventualmente al menos una resina poliorganosiloxánica D; y

- eventualmente al menos una carga E.

2. Composición siloxánica X, caracterizada por que el catalizador A tiene por fórmula (II) o (II'):

35



en las que:

40 - los símbolos A_1 y A_2 representan, independientemente, un átomo de carbono o de nitrógeno, entendiéndose que:

1) en la fórmula (II), cuando el símbolo A_1 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_4 no está presente, y cuando el símbolo A_2 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_3 no está presente; y

45 2) en la fórmula (II'), cuando el símbolo A_1 representa un átomo de nitrógeno N, entonces el símbolo T_4 o T_4' no está presente, y cuando el símbolo A_2 representa un átomo de nitrógeno, entonces el símbolo T_3 o T_3' no está presente;

- los símbolos T_3 , T_3' , T_4 y T_4' representan, independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo: alquilo,

cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi; arilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi, alqueno, alquino o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con un grupo alquilo o alcoxi;

5 - los símbolos T_3 y T_4 pueden formar, juntos y con A_1 y A_2 , un arilo, cuando estos representan cada uno un átomo de carbono, y un arilo, entendiéndose que en este caso T_3 y T_4 no están presentes;

- los símbolos T_1 , T_2 , T_3 , T_4 y T_4' pueden formar de dos en dos, cuando están situados en dos vértices adyacentes en las fórmulas (II) y (II'), una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, y

10

- los símbolos T_1 y T_2 representan independientemente el uno del otro:

1) un grupo: alquilo, un cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo, alquilo perfluorado o eventualmente sustituido con un grupo perfluoroalquilo, cicloalquilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi, arilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo o alcoxi, alqueno, alquino o arilalquilo en el que la parte arilo está eventualmente sustituida con un grupo alquilo o alcoxi; o

15

2) un radical monovalente de la fórmula (IV) siguiente:

20 -V1-V2 (IV)

en la que:

25

- V1 es un grupo divalente hidrocarbonado saturado o no, preferentemente un alqueno lineal o ramificado de C_1 - C_{10} , eventualmente sustituido, y

- V2 es un grupo monovalente seleccionado del grupo por los sustituyentes siguientes:

30

- alcoxi, $-OR^a$, con el símbolo R^a correspondiendo a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo;

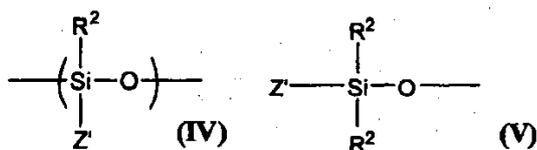
- sililo, $-Si(OR^b)_x(R^c)_{3-x}$, con el símbolo R^b correspondiendo a un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo, sililo o siloxanilo, con el símbolo R^c correspondiendo a un grupo alquilo, arilo y siendo el símbolo x un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

35

- amina, preferentemente $-N(R^a)_2$, con el símbolo R^a correspondiendo a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo;

40

3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxanos C de unidades reactivas $\equiv SiOH$ poseen al menos una unidad de la fórmula (IV) y acaban en unas unidades de la fórmula (V), o cíclicas constituidas de unidades de la fórmula (IV) representadas a continuación:



45 en las que:

- los símbolos R^2 , idénticos o diferentes y representan:

50

* un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

* un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,

55

* un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo por unos halógenos, unos alquilo y/o unos alcoxi que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y

60

* los símbolos Z' son iguales o diferentes y representan:

* una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente sobre la parte arilo,

5 - pudiendo R^{n2} también corresponder a OH, con la condición según la cual los radicales R^{n2} corresponden a OH cuando $x' = 0$.

10 6. Utilización de al menos una composición catalítica Y' tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para la deshidrogenocondensación entre, por un lado, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano B que tiene, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiH}$ y, por otro lado, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano C que presenta, por molécula, al menos una unidad reactiva $\equiv\text{SiOH}$.

15 7. Procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición siloxánica X tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se efectúa una reacción de deshidrogenocondensación entre dichos compuestos B y C y por que dicha deshidrogenocondensación se inicia por la composición catalítica Y' tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

20 8. Procedimiento de realización de al menos un revestimiento continuo o discontinuo sobre un soporte, caracterizado por que consiste esencialmente en aplicar sobre este soporte una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y después en dejar reticular la composición siloxánica eventualmente después de la activación térmica hasta una temperatura de al menos 50°C.

25 9. Procedimiento de realización de al menos un artículo de espuma de silicona reticulada, caracterizado por que consiste esencialmente en hacer reticular una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en condiciones de control de la reacción que permiten la formación de una espuma.

10. Revestimiento obtenido por reticulación y/o polimerización de la composición siloxánica X tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

30 11. Artículo constituido de un material sólido del cual una superficie al menos está revestida de la composición siloxánica tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 reticulada y/o polimerizada térmicamente.

35 12. Espuma de silicona reticulada obtenida por reticulación de una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

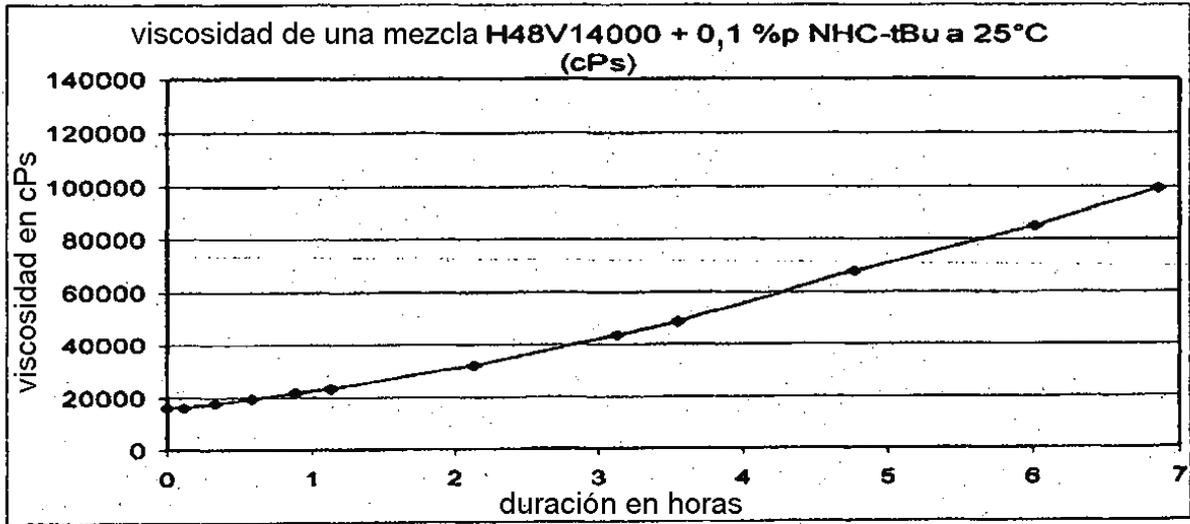


Figura 1