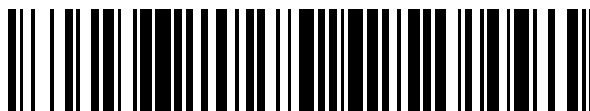


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 914**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/18** (2006.01)  
**C08L 83/04** (2006.01)  
**F16J 15/10** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C08K 5/31** (2006.01)  
**C08K 5/544** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/FR2013/000356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096573**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13821856 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2935407**

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

30 Prioridad:

**20.12.2012 FR 1203539**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS (100.0%)  
21 Avenue Georges Pompidou  
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**IRELAND, TANIA y  
SICRE, ROMAIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 611 914 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 la estanqueidad y el ensamblaje de componentes de un grupo motopropulsor

La presente invención tiene por objeto una composición de silicona reticulable de elastómero y a 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:

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

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

- buenas propiedades de adhesión, incluso en superficies contaminadas por unos aceites utilizados en un grupo motopropulsor.

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

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

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

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

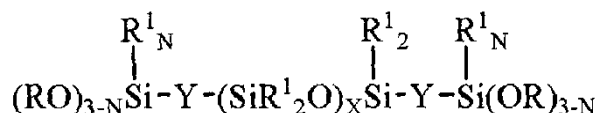
Durante la reticulación, el agua (o bien aportada por una humedad atmosférica en el caso de los RTV-1, o bien introducida en una parte de la composición en el caso de los RTV-2) permite la reacción de policondensación que conduce a la formación de la red elastómera.

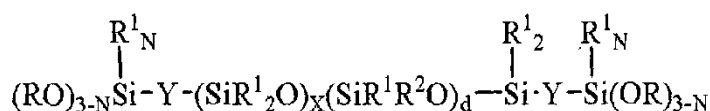
Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando se exponen a la humedad del aire. Muy frecuentemente, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son por lo tanto catalizadas por un catalizador apropiado.

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

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.

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:



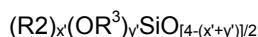


5 La solicitud de patente EP2151480 describe unas composiciones de siliconas que tienen una buena resistencia al contacto de los diferentes fluidos utilizados en un grupo moto-propulsor, pero estas composiciones comprenden, entre otros, un carbonato de calcio tratado en la superficie.

10 La solicitud de patente PCT/FR2012/000364 describe unas composiciones de silicona que tiene una buena resistencia al contacto de los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor, pero estas composiciones comprenden una cantidad estrictamente superior al 35% en peso con respecto a la cantidad total de la composición de al menos un carbonato de calcio natural triturado que tiene una superficie específica estrictamente inferior a 3 m<sup>2</sup>/g, medida según el método BET y se ha tratado en superficie por al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por una parafina, un ácido graso, una sal de un ácido graso y su mezcla.

15 La patente US5641832 describe unas composiciones de silicona que tienen una buena resistencia al contacto de los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor, pero estas composiciones comprenden una carga preparada por impregnación de una carga porosa con un compuesto orgánico volátil incompatible o parcialmente incompatible con el poliorganosiloxano utilizado.

20 La solicitud de patente WO2011/114021 describe unas composiciones de silicona que tienen una buena resistencia al contacto de los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor pero estas composiciones comprenden al menos un siloxano que es un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, teniendo dicho siloxano de 2 a 10 unidades siloxilo, idénticos o diferentes, de fórmula:



25 en la que:

- x' = 0, 1, 2 o 3; y' = 0, 1, 2 o 3, x'+y' = 0, 1, 2 o 3,
- 30 - el símbolo R<sup>2</sup> representa un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, y
- el símbolo R<sup>3</sup> representa un radical monovalente hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o un radical alcoxilquilo que comprende eventualmente una función éster, y
- 35 - con la condición de que para al menos una unidad siloxilo el índice y' sea ≥1.

40 Estas composiciones presentan las desventajas de conducir después de su envejecimiento a unos elastómeros cuyas propiedades mecánicas y de resistencia a los aceites motores y de adherencia sobre la superficie contaminada se degradan.

45 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 e incluso sobre unas superficies contaminadas por unos aceites, incluso después del envejecimiento de estas nuevas composiciones.

Así, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer nuevas composiciones de organopolisiloxanos que se endurezcan 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.

50 Otro objetivo es proponer un nuevo procedimiento de estanqueidad y de ensamblaje de componentes de un grupo motopropulsor mediante juntas de silicona que tienen una buena resistencia al contacto de los diferentes fluidos utilizados en un grupo motopropulsor, teniendo al mismo tiempo buenas propiedades de adhesión sobre la superficie contaminada, después del envejecimiento de estas nuevas composiciones.

55 Estos objetivos, entre otros, se alcanzan por la presente invención, que se refiere a una composición de poliorganosiloxano **X** reticulable en elastómero en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua por reacciones de policondensación que comprende:

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



en la que:

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

5 \*  $a=0, 1, 2$  o  $3$ ;  $b=0, 1, 2$  o  $3$ ,  $a+b=0, 1, 2$  o  $3$ ,

\* el símbolo  $R^4$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ ,

10 \* el símbolo  $R^5$  representa un radical monovalente e 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**,

15 B) eventualmente al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula:



en la que:

20

-  $z = 0$  o  $1$ ,

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

25 \* los símbolos  $R^3$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_6$  o un radical alcoxilquilo que presenta eventualmente una función éster

C) al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

30 D) al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

35 F) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

G) eventualmente al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**, pudiendo este reactivo actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

40 H) eventualmente al menos una carga **I**, diferente de **E**, y

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

con las condiciones suplementarias que

45

\* dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano, que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que

50 \* el poliorganosiloxano **A** presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

Para alcanzar este objetivo, la solicitante ha tenido el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que la utilización de al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor en asociación con al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral y al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina, permite preparar unas juntas que aseguran la estanqueización y el ensamblaje, de componentes o de elementos utilizados en un grupo motopropulsor, y esto incluso con poliorganosiloxanos alcoxilados que no presenta rótulo alquilo tales como se describe en la solicitud de patente JP-A-2009197188, e incluso en ausencia de carbonato de calcio o de siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, tales como se describen en las solicitudes de patente PCT/FR2012/000364 y WO2011/114021.

60

Además, los elastómeros de siliconas preparados a partir de la composición según la invención presentan la ventaja de mantener de buenas propiedades mecánicas, incluso cuando están en contacto prolongado con unos fluidos agresivos sobre el plano químico, tales como los utilizados, por ejemplo, en un grupo motopropulsor, y esto incluso después del envejecimiento de la composición.

65

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

5 Preferentemente, la composición de poliorganosiloxano **X**, comprende:

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



en la que:

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

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

c. el símbolo  $R^4$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ ,

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

e. 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  $Z$ ,

25 B) al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula:



en la que:

-  $z = 0$  o  $1$ ,

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

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

40 C) al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

D) al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

45 F) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

G) eventualmente al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**, pudiendo este reactivo actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

50 H) eventualmente al menos una carga **I**, diferente de **E**, y

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

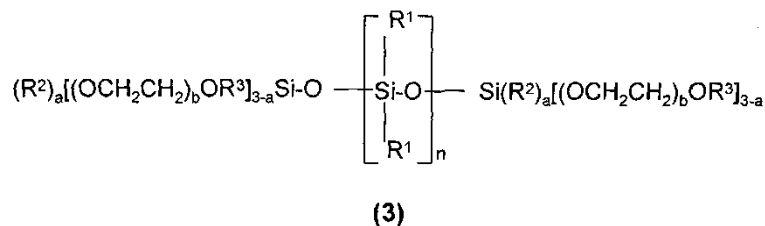
55 con las condiciones suplementarias de que

\* dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano, que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que

60 \* el poliorganosiloxano **A** presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

Preferentemente, la composición de poliorganosiloxano **X** se presenta en forma de un monocomponente RTV1 es decir en un único ensamblaje estanco al aire.

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



en la que:

- 5 \* los sustituyentes R1, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado saturado o no de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;
- 10 \* los sustituyentes R2, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado saturado o no de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;
- \* los sustituyentes R3, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>;
- 15 \* n tiene un valor suficiente para conferir al poliorganopolisiloxano de fórmula A una viscosidad dinámica a 25°C que tiene 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;

20 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 de al menos un catalizador C de funcionalización:

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



en la que:

- 30 - x= 0, 1, 2 o 3; y= 0, 1, 2 o 3, x+y= 0, 1, 2 o 3;
- los sustituyentes R<sup>1</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> y seleccionado entre el grupo constituido por los radicales alquilos, cicloalquilos, arilos; alquilarilos y aralquilos, y
- 35 - al menos dos unidades siloxilos que comprenden un grupo ≡SiOH están presentes en el poliorganosiloxano **A'**, con

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



en la que:

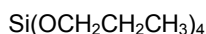
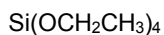
- 45 - z = 0 o 1,
- el símbolo R<sup>2</sup> representa un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, y
- los símbolos R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o un radical alcoxilquilo que presenta eventualmente una función éster,

50 Según otro modo de realización preferido, el poliorganosiloxano **A'** es preferentemente un polímero α,ω-dihidroxipolidiorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 1000 y 1 000 000 mPa.s a 25°C.

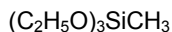
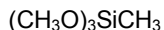
Los silanos polialcoxilados **B** son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además, se conoce su uso en las composiciones que endurecen a partir de la temperatura ambiente; aparece en particular en las patentes francesas FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, 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.

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

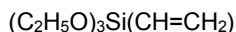
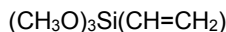




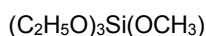
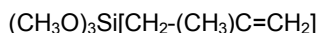
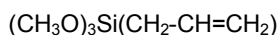
5



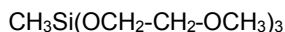
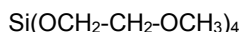
10



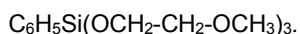
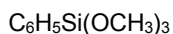
15



20



25



30

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

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

35

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

40

La introducción de al menos un negro de acetileno **D** tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor. Se obtiene por craqueado térmico del acetileno y se presenta en forma de polvo. Así, estos negros de acetileno presentan una superficie específica más baja que la de los carbonos activos generalmente utilizados como soporte de catalizador. Esta superficie específica está generalmente comprendida entre 50 y 100 m<sup>2</sup>/g. Estos negros de acetileno se distinguen también por otras características técnicas, tales como su estructura cristalina, su estado de oxidación, una pureza química elevada y una gran porosidad. A título de ejemplo, se pueden citar como negros de acetileno convenientes para la invención los negros comercializados por la compañía SN2A, bajo las denominaciones comerciales Y70, Y200, Y50, YS. Para facilitar su incorporación, estos negros de acetileno pueden ser introducidos en forma de empastado, a saber en mezcla con al menos un aceite poliorganosiloxano.

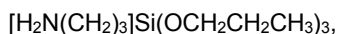
45

50

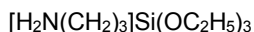
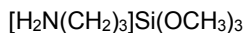
La introducción de al menos un trihidrato de aluminio **E**, que puede haber sido modificado en superficie, tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que derivan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención. Los trihidrato de aluminio son también denominados hidrato de alúmina, tri hidróxido de aluminio, ATH, hidrato de aluminio e hidróxido de aluminio. La representación  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , constituida de un ión  $\text{Al}^{3+}$  unido a tres iones  $\text{OH}^-$ , es muy simplificada, y el compuesto es generalmente más o menos hidratado. Una representación más rigurosa sería por lo tanto  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para los tres óxidos/hidróxidos. Algunos silanos habitualmente utilizados en el tratamiento de ATH se describen en las patentes US 4,526,922 y 4,550,056.

55

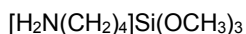
La composición según la invención puede comprender al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina, tal como por ejemplo:

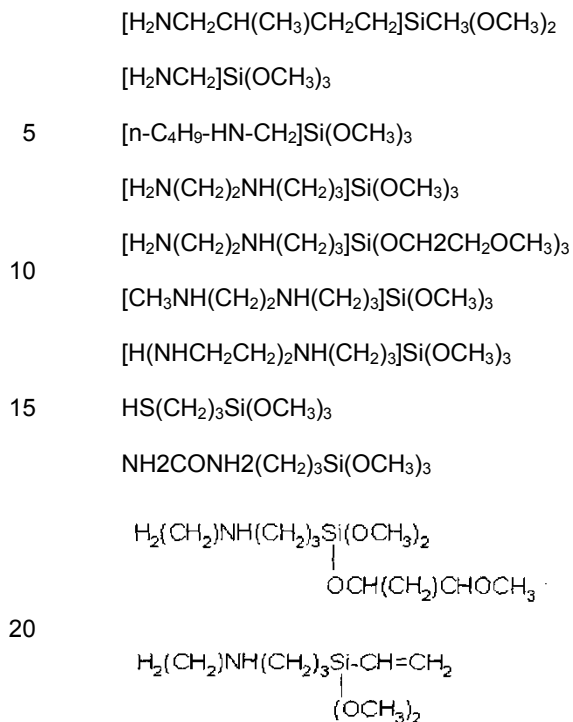


60



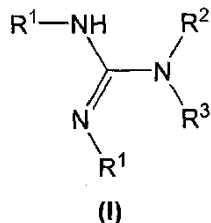
65





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

25 Según un modo de realización preferido, el catalizador de condensación G es una guanidina que responde a la fórmula general (I):



30 en la que,

- los radicales R<sup>1</sup>, 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,

35 -el radical R<sup>2</sup> 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

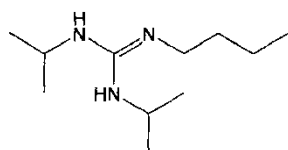
40 - el radical R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido por un anillo, sustituido o no, y pudiendo comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamina o alquilguanidina,

45 - cuando el radical R<sup>2</sup> no es un átomo de hidrógeno, los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden estar unidos para formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes.

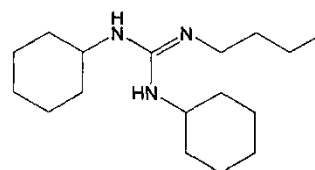
50 Se trata de guanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,2,3,3-tetrasustituidas y que presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices siliconas. Unos ejemplos de este tipo de catalizadores se describen en la solicitud de patente internacional WO2009/118307.

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

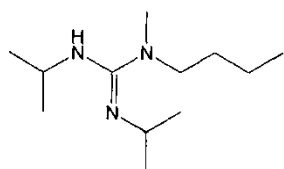




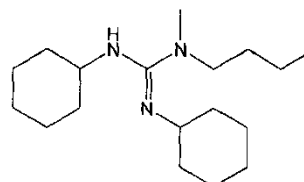
(A1)



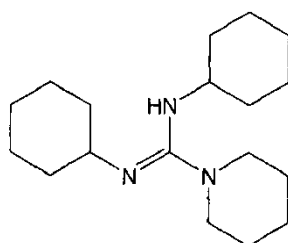
(A2)



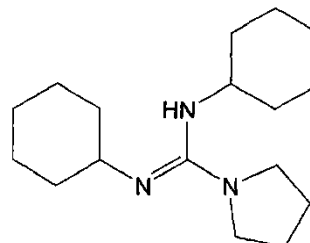
(A3)



(A4)



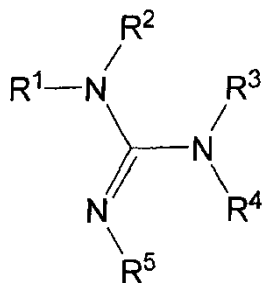
(A5)



(A6)

5

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



(II)

10

en la que,

15

- 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 pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo, un grupo aromático un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamina o alquilguanidina, y

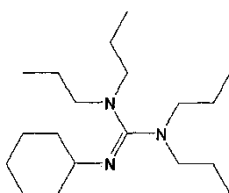
20

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

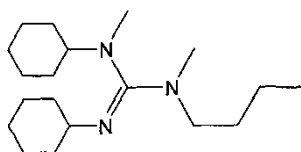
Se trata de guanidinas pentasustituidas y que presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices siliconas.

25

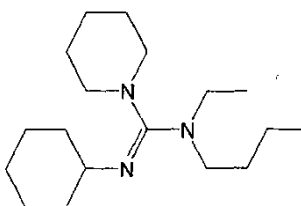
Según un modo de realización particular, se prefieren los compuestos (A7) a (A9) siguientes:



(A7)



(A8)



(A9)

5

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

10

Unos poliorganosiloxanos lineales no reactivos (H) se pueden introducir con la finalidad de actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

15

Estos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos (H) son bien conocidos; comprenden más especialmente: unos polímeros  $\alpha,\omega$ -bis (triorganosiloxi) diorganopolisiloxanos de viscosidades de al menos 10 mPa.s a 25 C, formados esencialmente de unidades diorganosiloxi y de como máximo un 1% de unidades monoorganosiloxi y/o siloxi, siendo los radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio seleccionados entre los radicales metilo, vinilo y fenilo, siendo el 60% al menos de estos radicales orgánicos unos radicales metilo y el 10% como máximo unos radicales vinilo. La viscosidad de estos polímeros puede alcanzar varias decenas de millones de mPa.s a 25 C; por lo tanto, comprenden unos aceites de aspecto de fluido a viscoso y unas gomas de blandas a duras. Se preparan según las técnicas habituales descritas más precisamente en las patentes francesas FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764, FR-A-1 370 884. Se utilizan preferentemente los aceites  $\alpha,\omega$ -bis (trimetilsiloxi) dimetilpolisiloxanos de viscosidad que va de 10 mPa. s a 1 000 mPa.s a 25 C. estos polímeros tienen el papel de plastificantes.

20

25

La introducción de al menos una carga I, diferente de E, tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que derivan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención.

30

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 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 pueden citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, el nitruro de boro, el litopón, el metaborato de bario, el sulfato de bario, el caolín, las microperlas de vidrio; su superficie específica es generalmente inferior a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ .

35

40

Estas cargas pueden haber sido modificadas en superficie por tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesas FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente 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

## ES 2 611 914 T3

superficie específica BET superior a 40 m<sup>2</sup>/g y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas de superficie específica inferior a 30 m<sup>2</sup>/g. Estas cargas pueden haber sido tratadas en superficie.

Preferentemente, la carga I está presente y es preferentemente un caolín.

5 Según un modo de realización preferido, la composición de poliorganosiloxano **X** según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende:

10 A) por 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano **A** que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilos idénticos 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,  
20 - el símbolo R<sup>4</sup> representa un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>,  
- el símbolo R<sup>5</sup> representa un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o un radical alcoxialquilo que comprende eventualmente una función éster, y  
25 - con la condición de que, para al menos una unidad siloxilo, el índice b sea ≥1 de manera que el poliorganosiloxano **A** contenga al menos un grupo alcoxilado Z,

B) de 0 a 50 partes en peso y preferentemente de 0,01 a 50 partes en peso de al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula



en la que:

- 35 - z = 0 o 1,  
- el símbolo R<sup>2</sup> representa un radical monovalente e hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, y  
- los símbolos R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o un radical alcoxialquilo que presenta eventualmente una función éster

C) de 0,01 a 50 partes en peso de al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

45 D) de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) de 0,1 a 60 partes en peso de al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

50 F) de 0,01 a 50 partes en peso de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

G) de 0 a 60 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**, pudiendo este reactivo actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

55 H) de 0 a 250 partes en peso de al menos una carga I, diferente de **E**, y

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

60 con las condiciones suplementarias de que

\* dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano, que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que

65 \* el poliorganosiloxano A presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

Como ejemplo de agente tixotropante se puede citar:

\* los espesantes inorgánicos, el ácido bórico y los boratos, los titanatos, los aluminatos, los zirconatos;

\* los compuestos que llevan unos grupos hidroxilos;

\* los compuestos a base de polietileno y/o polipropileno;

\* los compuestos que comprenden unas funciones aminas cíclicas;

\* 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®).

Otro objeto de la invención se refiere a un elastómero obtenido por reticulación en presencia de agua aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua de la composición de poliorganosiloxano **X** según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

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.

Finalmente, el último objeto según la invención se refiere a un procedimiento de estanqueidad 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,

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 a fin de formar una junta de estanqueidad, y

d) se ensambla dicho componente a otro componente del grupo motopropulsor de manera que la junta formada asegura 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 con forma".

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.).

Las juntas "perfiladas sobre pieza" (JPP) se utilizan 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 rejuntar 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 varias) piezas desmontables.

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 rejuntar. 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.

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.

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.

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.

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

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

## EJEMPLOS

I) Preparación de las formulaciones

Productos utilizados

**PDMS  $\alpha\omega$  OH:** Poldimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxilado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH

**PDMS:** Poldimetilsiloxano con funciones trimetilsililos en el extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s

### Silanos:

**Dynasilan VTMO:** Viniltrimetoxisilano (VTMO)  $(CH_2=CH_2)Si(OCH_3)_3$  (proveedor Evonik)

**Dynasilan 6490:** Viniltrimetoxisilano (VTMO) hidroxilado parcialmente y condensado (proveedor Evonik)

### Catalizador de funcionalización:

**Litina:** litina monohidratada  $(LiOH.H_2O - 3,8\%$  peso) disuelta en metanol

### Catalizador de condensación:

**Cy2G:** DiciclohexilMetilButilguanidina (proveedor BSI)

### Promotores de adherencia:

**Dynasilan DAMO-T**(Evonik): N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (pureza > 90%)

**Dynasilan DAMO**(Evonik): N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (pureza >99%)

**Dynasilan GLYMO** (Evonik): gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano

**Dynasilan DS1146** (Evonik): alquilpolisiloxano, grupos aminoalquilo modificados

**Silquest A-link597** (Momentive): Tris-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato

#### Cargas:

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

**Omya BLR3:** carbonato de calcio tratado en superficie por un estearato (proveedor Omya)

**Martinal OL107A:** tri-hidróxido de aluminio tratado silano D50 1,1-1,7  $\mu\text{m}$  (proveedor Albermale)

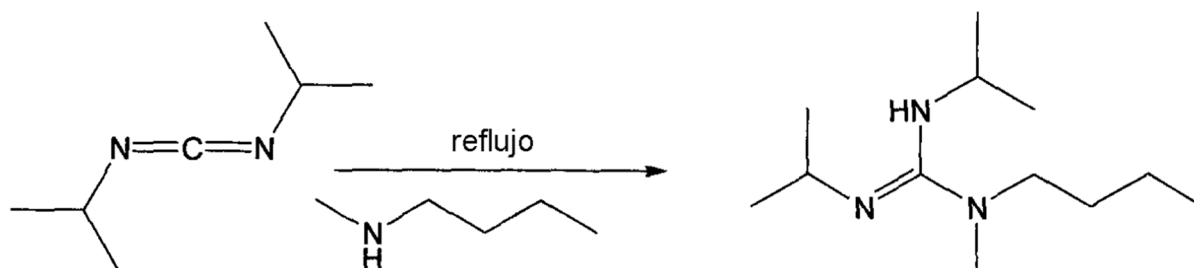
**Martinal OL107ZO:** tri-hidróxido de aluminio tratado silano D50 1,6-1,9  $\mu\text{m}$  (proveedor Albermale)

**Noir Y200:** Negro de acetileno, densidad aparente 200kg/m<sup>3</sup> (proveedor SN2A)

**Noir Y70:** Negro de acetileno, densidad aparente 70kg/m<sup>3</sup> (proveedor SN2A)

#### Productos preparados

##### Síntesis 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (Cy2G)



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

RMN <sup>1</sup>H/CDCl<sub>3</sub> (ppm): 0,88 (3 H, t), 1,06 (12 H, d), 1,26 (2 H, sex), 1,46 (2 H, quint), 2,67 (3 H, s), 3,05 (2 H, t), 3,35 (2 H, m).

##### Ejemplo comparativo C1 (con carbonato de calcio y sin hidróxido de aluminio)

En un mezclador planetario, se introducen 626 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxilado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililo de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y70 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 0,6 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Omya) 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 mbars durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 6 g de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO, Evonik) bajo agitación de 200 rpm seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (Cy2G).

El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbars a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo comparativo C2 (con carbonato de calcio y siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado tal como se describe en WO2011/114021)**

En un mezclador planetario, se introducen 602 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y70 (compañía SN2A) y 24 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 0,6 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Omya) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y 6 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO, Evonik) bajo agitación de 200 rpm seguido de 48 g de Dynasilan 6490 (Evonik) y de 3,6 g de 1-butyl-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo comparativo C3 (con carbonato de calcio y siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado tal como se describe en WO2011/114021)**

En un mezclador planetario, se introducen 602 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilo OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililo de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 24 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 0,6 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR3 (compañía Omya) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 6 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO, Evonik) bajo agitación de 200 rpm seguido de 48 g de Dynasilan 6490 (Evonik) y de 3,6 g de 1-butyl-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo comparativo C4 (con hidróxido de aluminio y siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado)**

En un mezclador planetario, se introducen 721 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilo OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililo de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 24 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añade 1,8 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 6 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm seguido de 48 g de Dynasilan 6490 (Evonik) y de 3,6 g de 1-butyl-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**). El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos de plásticos cerrados.

**Ejemplo comparativo C5 (con hidróxido de aluminio y promotor de adherencia no aminado)**

En un mezclador planetario, se introducen 738 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 12 g de tris-(3-(trimetoxisilil)propil)isocyanurate (A-Link597, Momentive) bajo agitación de 200 rpm seguido de 3,6 g de 1-butyl-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo comparativo C6 (con hidróxido de aluminio y promotor de adherencia no aminado)**

5 En un mezclador planetario, se introducen 654 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilo OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililo de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 240 g de carbonato de calcio precipitado Winnofil SPM (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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 12 g de gamma-glycidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasilan GLYMO, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

15 El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo según la invención E1 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado)**

20 En un mezclador planetario, se introducen 745 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilo OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililo de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 96 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 1,2 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 6 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

35 El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo según la invención E2 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado))**

40 En un mezclador planetario, se introducen 720 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 6 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina.

50 El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo según la invención E3 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado))**

55 En un mezclador planetario, se introducen 714 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 12 g de N-(2-Aminoetil)-3-



aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).

5 El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo según la invención E4 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado))**

10 En un mezclador planetario, se introducen 708 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos.  
15 Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 18 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina.  
20

El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

25 **Ejemplo según la invención E5 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado))**

30 En un mezclador planetario, se introducen 708 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos. Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107ZO (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se añaden 18 g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan DAMO-T, Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**).  
35

40 El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.

**Ejemplo según la invención E6 (con hidróxido de aluminio y silano aminado (sin carbonato de calcio y sin siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado))**

45 En un mezclador planetario, se introducen 714 g de aceite polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -dihidroxiado que contiene un 0,045% en peso de grupos hidroxilos OH, 120 g de un polidimetilsiloxano con funciones trimetilsililos de extremo de cadena de viscosidad 100 mPa.s, 120 g de Negro de acetileno Y200 (compañía SN2A) y 48 g de viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, Evonik). Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la mariposa a 200 rpm durante 2 minutos.  
50 Después, se añaden 2,4 g de un catalizador de funcionalización a base de litina monohidratada disuelta en metanol. Después se realiza una fase de homogeneización de 4 minutos a 400 rpm. Después, se incorporan 180 g de Martinal OL107A (compañía Albermale) 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 durante 10 minutos. Después se coloca la mezcla bajo nitrógeno y se incorporan 12 g de Dynasilan 1146 (Evonik) bajo agitación de 200 rpm, seguido de 3,6 g de 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil guanidina (**Cy2G**). El medio se agita a 400 rpm durante 5 minutos y después sufre una fase de desgasificación bajo vacío parcial de 40 mbares a 300 rpm durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la mezcla en cartuchos plásticos cerrados.  
55

## 60 II) Caracterización de los productos

### a) Propiedades mecánicas

65 Se prepara entonces una junta en forma de una película de 2 mm 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 (DSA) expresada en Shore A (ShA) se mide según las indicaciones de la norma ASTM-D2240 o DIN 53505 y las propiedades mecánicas a la tracción ((resistencia a la ruptura (marcada R/r y expresada en MPa), alargamiento a la ruptura (marcado A/r y expresado en %) y módulo al 100% de alargamiento (marcado M100% y expresado en MPa)) se miden según las indicaciones de la norma ASTM-D412 o AFNOR-T-46002. Estas mediciones se efectúan a partir de probetas de 2 mm de grosor después de 14 días de reticulación.

**b) Propiedades de resistencia a los aceites motor**

Unas juntas en forma de películas de grosor de 2 mm 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. La dureza residual (anotada DSA res), expresada en %, es igual a la relación DSA antes y después de la inmersión en aceite. Cuando más elevada sea esta relación, mejor es la resistencia al aceite.

**c) Propiedades de adherencia**

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 una tensión en tracción-cizallamiento.

La unión se caracteriza por la fuerza de ruptura (MPa) y el tipo de ruptura (porcentaje de perfil cohesivo anotado %RC). Se busca una ruptura cohesiva elevada (diana 100%).

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.

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

**III) Resultados**

**Tabla 1: Ejemplos comparativos**

| Composición (expresada en % en peso) | Ejemplo comparativo | Ejemplo comparativo (según WO2011/114021) | Ejemplo comparativo (según WO2011/114021) | Ejemplo comparativo | Ejemplo comparativo | Ejemplo comparativo |
|--------------------------------------|---------------------|---|---|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                      | C1                  | C2  | C3  | C4                  | C5                  | C6                  |
| PDMS $\omega$ OH (A')                | 52,15               | 50,15                                     | 50,15                                     | 60,05               | 61,5                | 54,5                |
| PDMS (H)                             | 10                  | 10  | 10  | 10                  | 10                  | 10                  |
| Dynasilan VTMO (B)                   | 4                   | 2   | 2   | 2                   | 4                   | 4                   |
| Litina (C)                           | 0,05                | 0,05                                      | 0,05                                      | 0,15                | 0,2                 | 0,2                 |
| Noir Y70 (D)                         | 8                   | 8   |   |                     |                     |                     |
| Noir Y200 (D)                        |                     |   | 8   | 8                   | 8                   | 10                  |
| Omya BLR3                            | 25                  | 25  | 25  |                     |                     |                     |
| Winnofil SPM                         |                     |   |   |                     |                     | 20                  |
| Martinal OL107A (E)                  |                     |   |   | 15                  | 15                  |                     |
| Martinal OL107ZO (E)                 |                     |   |   |                     |                     |                     |
| Dynasilan DAMO (F)                   | 0,5                 | 0,5                                       | 0,5                                       |                     |                     |                     |
| Dynasilan DAMO-T (F)                 |                     |   |   | 0,5                 |                     |                     |
| Dynasilan DS1146 (F)                 |                     |   |   |                     |                     |                     |

|  |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
|--|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Silquest Alink 597   |                  |                  |                 |                  | <b>1</b>         |                  |
| Dynasilan GLYMO  |                  |                  |                 |                  |                  | <b>1</b>         |
| Dynasilan DS6490   |                  | <b>4</b>         | <b>4</b>        | <b>4</b>         |                  |                  |
| Cy2G (G)   | 0,3              | 0,3              | 0,3             | 0,3              | 0,3              | 0,3              |
| <b>Propiedades mecánicas después de 14 días de reticulación a 23°C 50%HR</b>   |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| DSA (ShA)  | 33               | 45               | 40              | 36               | 33               | 38               |
| R/r (MPa)  | 2,3              | 2,2              | 1,9             | 2,29             | 2,66             | 3,48             |
| A/r (%)  | 422              | 285              | 302             | 280              | 455              | 743              |
| M100% (MPa)  | 0,71             | 1,16             | 0,95            | 0,92             | 0,78             | 0,84             |
| <b>Propiedades mecánicas después del tratamiento en el aceite Elf Diesel Evolution 5W30 a 150°C durante 3 días</b>                                     |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| DSA (ShA) (DSA res(%))   | 8 (24%)          | 25 (56%)         | 21 (53%)        | 20 (56%)         | 26 (79%)         | 21 (55%)         |
| R/r (MPa)  | 1                | 1,3              | 1,36            | 1,9              | 3                | 2,9              |
| A/r (%)  | 460              | 475              | 397             | 425              | 448              | 550              |
| M100% (MPa)  | 0,33             | 0,52             | 0,54            | 0,49             | 0,72             | 0,65             |
| <b>Propiedades de adherencia en tracción cizallamiento para una unión de 1 mm después de 14d de reticulación (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b> |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| Alu AG3  | 1,0 (100%)       | 1,2 (90%)        | 1,0 (95%)       | 1,0 (90%)        | 0,9 (90%)        | 1,1 (93%)        |
| Alu AG3 contaminado  | 0,9 (30%)        | 1,0 (85%)        | 1,2 (95%)       | <b>0,8 (55%)</b> | <b>0,7 (20%)</b> | 1,0 (60%)        |
| <b>Propiedades de adherencia después de 4 meses de almacenamiento de cartucho a temperatura ambiente (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b>         |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| Alu AG3  | 1,1 (100%)       | 1,3 (90%)        | 1,3 (95%)       | 1,2 (90%)        | 1,1 (95%)        | No medida        |
| Alu AG3 contaminado  | <b>1,0 (40%)</b> | <b>0,8 (10%)</b> | <b>0,6 (0%)</b> | <b>0,6 (0%)</b>  | <b>0,2 (0%)</b>  | <b>0,9 (48)</b>  |
| <b>Propiedades de adherencia después de 6 meses de almacenamiento de cartucho a temperatura ambiente (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b>         |                  |                  |                 |                  |                  |                  |
| Alu AG3  | no medida        | no medida        | no medida       | no medida        | no medida        | 1,1 (100%)       |
| Alu AG3 contaminado  | no medida        | no medida        | no medida       | no medida        | no medida        | <b>0,7 (10%)</b> |

Tabla 2: Ejemplos según la invención

| Composición (expresada en % en peso) | Ejemplo según la invención | Ejemplo según la invención | Ejemplo según la invención | Ejemplo según la invención | Ejemplo según la invención | Ejemplo según la invención |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                      | <b>E1</b>                  | <b>E2</b>                  | <b>E3</b>                  | <b>E4</b>                  | <b>E5</b>                  | <b>E6</b>                  |
| PDMS $\alpha\omega$ OH (A)           | 62                         | 60                         | 59,5                       | 59                         | 59                         | 59,5                       |
| PDMS (H)                             | 10                         | 10                         | 10                         | 10                         | 10                         | 10                         |
| Dynasilan VTMO (B)                   | 4                          | 4                          | 4                          | 4                          | 4                          | 4                          |
| Litina (C)                           | 0,2                        | 0,2                        | 0,2                        | 0,2                        | 0,2                        | 0,2                        |
| Noir Y70 (D)                         |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Noir Y200 (D)                        | <b>8</b>                   | <b>10</b>                  | <b>10</b>                  | <b>10</b>                  | <b>10</b>                  | <b>10</b>                  |
| Omya BLR3                            |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Winnofil SPM                         |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Martinal OL107A (E)                  | <b>15</b>                  | <b>15</b>                  | <b>15</b>                  | <b>15</b>                  |                            | <b>15</b>                  |
| Martinal OL107ZO (E)                 |                            |                            |                            |                            | <b>15</b>                  |                            |
| Dynasilan DAMO (F)                   |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Dynasilan DAMO-T (F)                 | <b>0,5</b>                 | <b>0,5</b>                 | <b>1</b>                   | <b>1,5</b>                 | <b>1,5</b>                 |                            |
| Dynasilan                            |                            |                            |                            |                            |                            | <b>1</b>                   |

|  |            |           |            |           |            |           |
|--|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| DS1146 (F)   |            |           |            |           |            |           |
| Silquest Alink 597   |            |           |            |           |            |           |
| Dynasilan GLYMO  |            |           |            |           |            |           |
| Dynasilan DS6490   |            |           |            |           |            |           |
| Cy2G (G)   | 0,3        | 0,3       | 0,3        | 0,3       | 0,3        | 0,3       |
| <b>Propiedades mecánicas después de 14 días de reticulación a 23°C 50%HR</b>   |            |           |            |           |            |           |
| DSA (ShA)  | 35         | 36        | 39         | 38        | 39         | 39        |
| R/r (MPa)  | 3,1        | 3,7       | 3,1        | 3,5       | 3,2        | 3,5       |
| A/r(%)   | 502        | 545       | 440        | 484       | 436        | 480       |
| M100% (MPa)  | 0,75       | 0,88      | 0,88       | 0,97      | 0,89       | 0,96      |
| <b>Propiedades mecánicas después del tratamiento en el aceite Elf Diesel Evolution 5W30 a 150°C durante 3 días</b>                                     |            |           |            |           |            |           |
| DSA (ShA) (DSA res(%))   | 17 (50%)   | 16 (44%)  | 16 (41%)   | 17 (45%)  | 17 (44%)   | 18 (46%)  |
| R/r (MPa)  | 1,6        | 1,5       | 1,6        | 2         | 1,6        | 1,8       |
| A/r (%)  | 481        | 741       | 617        | 763       | 758        | 486       |
| M100% (MPa)  | 0,4        | 0,26      | 0,32       | 0,38      | 0,37       | 0,42      |
| <b>Propiedades de adherencia en tracción cizallamiento para una unión de 1 mm después de 14d de reticulación (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b> |            |           |            |           |            |           |
| Alu AG3  | 1,3 (92%)  | 1,3 (85%) | 2,0 (100%) | 1,8 (87%) | 1,5 (100%) | 1,0 (95%) |
| Alu AG3 contaminado  | 1,25 (82%) |           | 1,7 (65%)  | 1,6 (97%) | 1,5 (83%)  | 1,3 (70%) |
| <b>Propiedades de adherencia después de 4 meses de almacenamiento de cartucho a temperatura ambiente (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b>         |            |           |            |           |            |           |
| Alu AG3 contaminado  | 1,1 (100)  | 1,2 (95%) | 1,2 (92%)  | 1,0 (80%) | no medida  | no medida |
| <b>Propiedades de adherencia después de 6 meses de almacenamiento de cartucho a temperatura ambiente (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b>         |            |           |            |           |            |           |
| Alu AG3 contaminado  | no medida  | 1,2 (73%) | 1,3 (93%)  | 1,3 (70%) | no medida  | 1,0 (94%) |
| <b>Propiedades de adherencia después de 9 meses de almacenamiento de cartucho a temperatura ambiente (Resistencia a la ruptura en MPa-%RC)</b>         |            |           |            |           |            |           |
| Alu AG3  | no medida  | no medida | no medida  | no medida | 1,2 (100%) | no medida |
| Alu AG3 contaminado  | no medida  | no medida | no medida  | no medida | 1,2 (98%)  | no medida |

5 Los ejemplos comparativos **C1 a C3** muestran que las propiedades de adherencia sobre la superficie contaminada de aceite motor de las formulaciones que contiene **carbonato de calcio** sin y con **siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado** se degradan significativamente después de 4 meses de almacenamiento a temperatura ambiente de cartucho cerrado, sea cual sea la calidad del negro de acetileno utilizada (Y70 o Y200).

10 Por el contrario, los ejemplos según la invención **E1 a E6**, a saber asociando **negro de acetileno, hidróxido de aluminio tratado en superficie y un silano aminado**, permiten conservar después de 6 meses de almacenamiento, unas buenas propiedades de adherencia sobre una superficie contaminada.

15 La sustitución del carbonato de calcio por hidróxido de aluminio (OL107A) permite mejorar significativamente las propiedades mecánicas del elastómero antes y después del tratamiento en el aceite motor pero también las propiedades de adherencia sobre superficie contaminada de aceite que son estables durante 9 meses de almacenamiento (**E5**).

20 Las propiedades de adherencia sobre superficie contaminada de aceite motor de los ejemplos según la invención E1 a E6, son elevadas y estables después de algunos meses de almacenamiento, al contrario que las formulaciones que contienen un siloxano que sea un condensado obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado (**ejemplo comparativo C4**).

25 La utilización de un promotor de adherencia sin función amina no permite alcanzar buenas propiedades de adherencia sobre la superficie contaminada, y esto incluso con carbonato de calcio en sustitución del hidróxido de aluminio (**ejemplos comparativos C5 y C6**).

## REIVINDICACIONES

1. Composición de poliorganosiloxano **X** reticulable de elastómero en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua por reacciones de policondensación que comprende:

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



10 en la que:

- el símbolo  $Z = [-(OCH_2CH_2)_c-OR^5]$ , con  $c=0$  o  $1$ ,
- 15 •  $a=0, 1, 2$  o  $3$ ;  $b=0, 1, 2$  o  $3$ ,  $a+b=0, 1, 2$  o  $3$ ,
- el símbolo  $R^4$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ ,
- el símbolo  $R^5$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_6$  o un radical alcoxialquilo que
- 20 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  $Z$ ,

25 B) eventualmente al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula:



en la que:

- 30 -  $z = 0$  o  $1$ ,
- el símbolo  $R^2$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ , y
- 35 - los símbolos  $R^3$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_6$  o un radical alcoxialquilo que presenta eventualmente una función éster

C) al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

40 D) al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

45 F) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

G) eventualmente al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**,

H) eventualmente al menos una carga **I**, diferente de E, y

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

con las condiciones suplementarias de que

- 55 • dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que
- el poliorganosiloxano **A** presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

60 2. Composición de poliorganosiloxano **X**, según la reivindicación 1, **caracterizada por que** comprende:

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



en la que:

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

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

c. el símbolo  $R^4$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ ,

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

e. 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  $Z$ ,

15 B) al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula:



en la que:

- 20 -  $z = 0$  o  $1$ ,
- el símbolo  $R^2$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$ , y
- 25 - los símbolos  $R^3$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_6$  o un radical alcoxilquilo que presenta eventualmente una función éster

C) al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

30 D) al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

35 F) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

G) eventualmente al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**,

H) eventualmente al menos una carga **I**, diferente de **E**, y

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

con las condiciones suplementarias de que

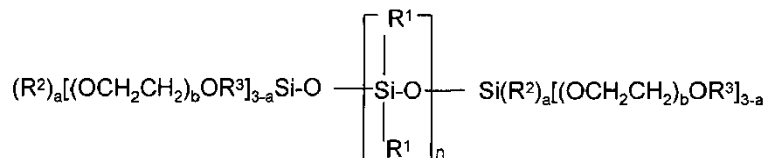
45 • dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que

• el poliorganosiloxano **A** presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

50 3. Composición de poliorganosiloxano **X**, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada por que** se presenta en forma de un monocomponente RTV1 cuyo embalaje es estanco al aire.

4. Composición de poliorganosiloxano **X**, según las reivindicaciones 1 y 2, en la que el poliorganosiloxano reticulable **A** es lineal y tiene como fórmula desarrollada:

55



(3)

en la que:

• los sustituyentes R<sup>1</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado saturado o no de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;

5 • los sustituyentes R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente e hidrocarbonado saturado o no de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;

• los sustituyentes R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>;

10 • n tiene un valor suficiente para conferir al poliorganopolisiloxano 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 5. Composición de poliorganosiloxano **X**, según las reivindicaciones 1 y 2, 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 siloxilos de fórmula:



en la que:

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

25 - los sustituyentes R<sup>1</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> y seleccionado entre el grupo constituido por los radicales alquilos, cicloalquilos, arilos; alquilarilos y aralquilos, y

30 - al menos dos unidades siloxilos que comprenden un grupo ≡SiOH están presentes en el poliorganosiloxano **A'**, preferentemente en el extremo de cadena, con b) al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula:



en la que:

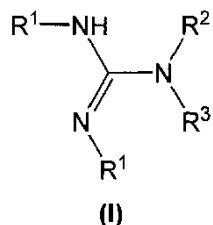
35 - z = 0 o 1,

- el símbolo R<sup>2</sup> representa un radical monovalente hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, y

40 - los símbolos R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o un radical alcoxilalquilo que presenta eventualmente una función éster,

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

45 7. Composición de poliorganosiloxano **X** según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de condensación **G** es una guanidina que responde a la fórmula general (I):



50 en la que:

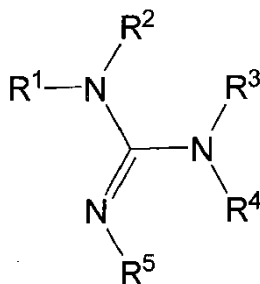
55 • los radicales R<sup>1</sup>, idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo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

• el radical R<sup>2</sup> 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 pudiendo comprender al menos un heteroátomo, un grupo aromático un grupo arilalquilo, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilamina o alquiguanidina,

• 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 pudiendo comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamina o alquilguanidina, y

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

8. Composición de poliorganosiloxano **X** según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el catalizador de condensación **G** es una guanidina de fórmula:



(II)

en la que:

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

• 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 a 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes.

9. Composición de poliorganosiloxano **X** según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una carga **I** está presente y preferentemente un kaolín.

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 siloxilos idénticos o diferentes, de fórmula:



en la que:

• 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 e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{13}$

• el símbolo  $R^5$  representa un radical monovalente e hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_6$  o un radical alcoxialquilo que comprende eventualmente una función éster, y

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

B) de 0 a 50 partes en peso de al menos un silano polialcoxilado **B** de fórmula



en la que:

-  $z = 0$  o  $1$ ,



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

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

5 C) de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un negro de acetileno **D** que tiene por función absorber un aceite utilizado en un grupo motopropulsor,

10 D) de 0,1 a 50 partes en peso de al menos un tri-hidrato de aluminio **E** como carga mineral,

E) de 0,1 a 60 partes en peso de al menos un promotor de adherencia **F** portador de al menos una función amina,

F) de 0,01 a 50 partes en peso de al menos una guanidina **G** como catalizador de condensación,

15 G) de 0 a 60 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano lineal no reactivo **H**,

H) de 0 a 250 partes en peso de al menos una carga **I**, diferente de **E**, y

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

con las condiciones suplementarias de que

25 • dicha composición de poliorganosiloxano **X** no contenga ni carbonato de calcio ni siloxano que tiene de 2 a 10 unidades siloxilos obtenido por hidrólisis parcial y condensación de un silano polialcoxilado, y que

• el poliorganosiloxano **A** presente un número de unidades estrictamente superior a 10, preferentemente superior a 20 y como máximo igual a 2000.

30 11. Elastómero obtenido por reticulación en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua de la composición de poliorganosiloxano **X** tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.

35 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 siliconas de estanqueidad que tienen una buena resistencia al envejecimiento en unos fluidos utilizados en un grupo motopropulsor.

40 13. Procedimiento de estanqueidad 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** tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

45 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 a fin de formar una junta de estanqueidad, y

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