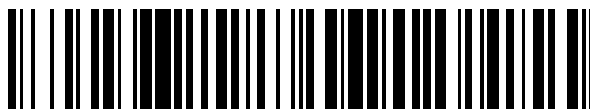


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 431**

51 Int. Cl.:

F16J 15/02 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

F02F 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2012** **PCT/FR2012/000364**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013** **WO13038076**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012** **E 12775726 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 2756211**

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

30 Prioridad:

16.09.2011 FR 1102816

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

11.02.2020

73 Titular/es:

ELKEM 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 2 741 431 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 composición útiles para la estanqueidad y el ensamblaje de componentes de un grupo moto-propulsor

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

- 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 fueloiles o los líquidos anticongelantes,

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

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

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

Se conocen las composiciones de siliconas reticulables de elastómero para formar unas juntas de estanqueidad. En efecto, son convenientes en particular para la formación de juntas de estanqueidad "in situ", que se forman directamente durante el ensamblaje de los elementos, en particular en el campo de la 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 siliconas se clasifican en 2 grupos distintos: las composiciones monocomponentes (RTV-1) y las composiciones bi-componentes (RTV-2). El termino "RTV" es el acrónimo por "Room Temperature Vulcanising" (Vulcanización a temperatura ambiente).

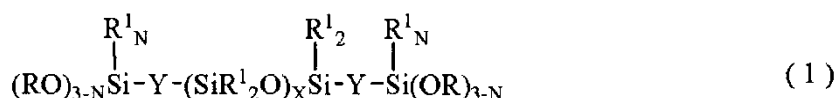
Durante la reticulación, el agua (o bien aportada por una humedad atmosférica en el caso de las RTV-1, o bien introducida en una parte de la composición en el caso de los RTV-2) permite la reacción de policondensación, que conduce a la formación de la red elastómera.

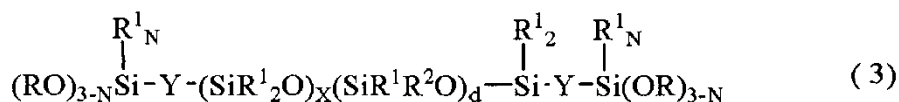
Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando se exponen a la humedad el aire. La mayoría de las veces, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son, por lo tanto, catalizadas por un catalizador apropiado.

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, el aumento de las temperaturas de funcionamiento, con la disminución del consumo de carburante y con la disminución de la frecuencia de mantenimiento.

Así, los formuladores de fluidos motopropulsores (aceite de motor, lubricante para caja de cambios y puente, mezcla aceite/gasolina, líquido de refrigeración, fueloil o líquido anticongelante) siguen mejorando los rendimientos de estos productos mediante la adición de aditivos cada vez más eficaces. La cantidad de aditivos incorporados en estos productos aumenta cada vez más, lo que tiene por efecto aumentar su agresividad química frente a los elementos flexibles, por ejemplo 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 siliconas que tienen una buena resistencia al contacto de 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:



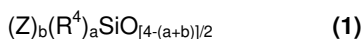


5 siliconas útiles para formar unas juntas de estanqueidad y de ensamblaje de los componentes de un grupo motopropulsor, incluso sobre superficies contaminadas por aceites.

10 para la estanqueidad y el ensamblaje de los elementos de un grupo moto-propulsor.

15

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



25 en la que:

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

30

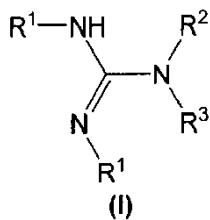
* el símbolo R⁴ representa un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₁₃,

35

* 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,

40 menos un carbonato de calcio natural triturado **B** que tiene una superficie específica estrictamente inferior a 3 m²/g, medida según el método BET y se ha tratado en la superficie por al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por: una parafina, un ácido graso, una sal de ácido graso y sus mezclas.

45 e) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de coordinación, o que es una gálicina que tiene una función imina sustituida por un átomo diferente del átomo de hidrógeno que responde a las fórmulas generales (I) o (II) siguientes:



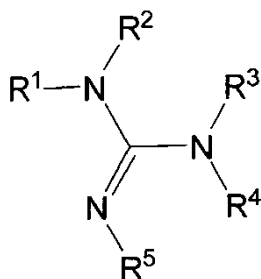
50

* los radicales R¹, idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un grupo fluoroalquilo,

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

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

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



(III)

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 enlazarse de dos en dos a fin de formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes,

25 D) al menos un polialcoxisilano **D** que tiene al menos un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno,

E) eventualmente al menos una carga **E** diferente de dicho carbonato de calcio natural triturado **B**,

F) eventualmente al menos un aditivo **F** tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante, y

30 con la condición suplementaria de que dicha composición poliorganosiloxano **X** no contenga negro de acetileno.

Para alcanzar este objetivo, la solicitante ha tenido el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que la utilización de una cantidad juiciosamente selecciona de un carbonato de calcio natural que tiene unas características específicas, en particular en términos de superficie específica y de tratamiento de superficie, asociada a un catalizador de tipo guanidina y a un promotor de adherencia polialcoxilado y aminado permite preparar unas juntas que aseguran la estanqueidad y el ensamblaje, de componentes o de elementos utilizados en un grupo moto-propulsor. Estas juntas presentan entonces la ventaja de tener unas propiedades de unión notables, especialmente en términos de perfil cohesivo, y eso incluso sobre superficies conocidas por sus dificultades de unión tales como, por ejemplo, unos soportes de aluminio contaminado por aceites de motor. Además, los elastómeros de siliconas preparados a partir de la composición según la invención presentan la ventaja de mantener buenas propiedades mecánicas incluso cuando están en contacto prolongado con unos fluidos agresivos en el plano químico, tales como los utilizados por ejemplo en un grupo motopropulsor. Como ejemplo de fluidos agresivos en el plano químico, se pueden citar por ejemplo: los aceites para motor, los lubricantes para caja de cambios y puente, las mezclas aceites/gasolina, los líquidos de refrigeración, los fueloil y los líquidos anticongelantes.

45 El carbonato de calcio natural triturado **B** según la invención se prepara, por ejemplo, a partir de la tiza, calcita, mármol o a partir de sus mezclas.

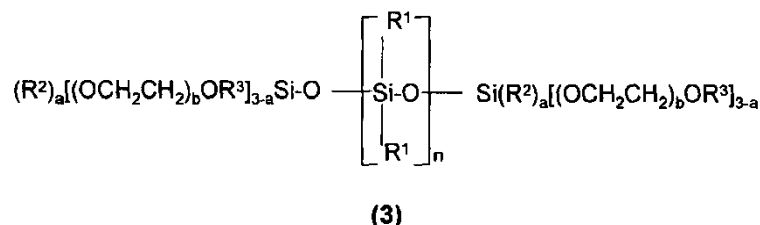
50 El término "carbonato de calcio natural" se diferencia de un carbonato de calcio sintético obtenido por vía química, más conocido bajo el término de "carbonato de calcio precipitado".

Preferentemente, la cantidad de carbonato de calcio natural triturado **B** añadida a la composición está comprendida entre 37 y 50 partes en peso con respecto al peso total de la composición según la invención.

55 Preferentemente, el carbonato de calcio natural triturado **B** tiene una superficie específica estrictamente inferior a 3

m²/g, medida según el método BET y se ha tratado en superficie por al menos un ácido graso que contiene de 10 a 24 átomos de carbono o su sal respectiva seleccionada entre las sales de calcio, magnesio, zinc o sus mezclas y preferentemente se ha tratado en superficie con un ácido esteárico o su sal respectiva de calcio, magnesio o zinc.

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



en la que:

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

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

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

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

20 * el índice a es igual a cero o 1 y el índice b es igual a cero o 1;

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 G de funcionalización:

25 un catalizador G de funcionalización:

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



30 en la que:

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

35 * los sustituyentes R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C₁ a C₃₀ y seleccionado entre el grupo constituido por los radicales alquilos, cicloalquilos, arilos, alquilarilos y aralquilos, y

* al menos dos unidades siloxilos que comprenden un grupo ≡SiOH están presentes en el poliorganosiloxano A', con

40 b) al menos un silano polialcoxilado H de fórmula:



en la que:

45 z = 0 o 1,

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

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

Preferentemente el catalizador G de funcionalización es la litina (o hidróxido de litio) o la potasa. La litina se encuentra ampliamente en el comercio. Preferentemente, se utiliza en solución en un alcohol, tal como por ejemplo metanol o etanol.

55

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

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

Unos ejemplos de polialcoxisilano **D** que tienen al menos un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno son, por ejemplo, los de fórmula (6) siguiente:



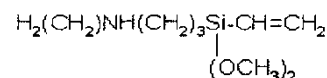
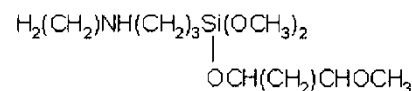
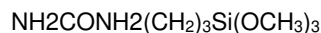
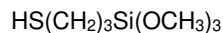
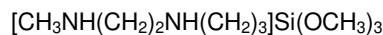
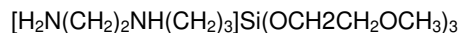
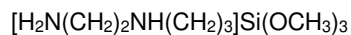
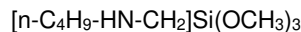
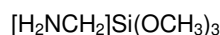
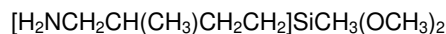
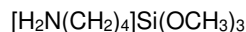
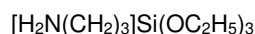
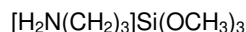
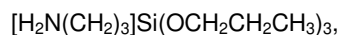
en la que:

* $z = 1$ o 2 ,

* el símbolo R^5 representa un grupo o radical que comprende al menos un átomo de nitrógeno, y

* los símbolos R^4 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxialquilo que presenta eventualmente una función éster.

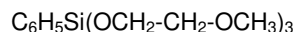
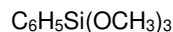
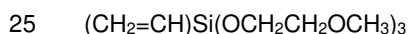
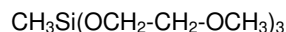
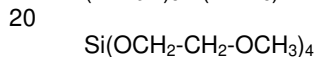
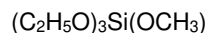
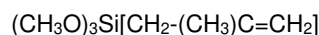
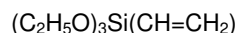
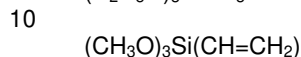
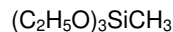
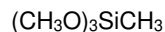
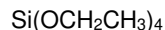
Como ejemplos de polialcoxisilano **D** que tienen al menos un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno y útiles según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes:



Preferentemente, el polialcoxisilano **D** estará presente en la composición en unas cantidades comprendidas entre 0,1 y 5 partes en peso con respecto al peso total de la composición.

Se entiende que unos promotores de adhesión clásicos pueden también añadirse a la composición según la invención tales como unos silanos polialcoxilados **H** diferentes del polialcoxisilano **D**. Son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además su uso en las composiciones endurecedoras a temperatura ambiente es conocido; aparece especialmente 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 **H**, se pueden citar los de fórmula:



30 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO), y
metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO).

35 La introducción de una carga E tiene como objetivo conferir, cuando es necesario, buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que resultan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención. Se utilizan, por ejemplo, unas cargas minerales muy finamente divididas, cuyo diámetro particular medio es inferior a 0,1 μm . Entre estas cargas aparecen las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica BET es generalmente superior a 40 m^2/g . Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos más
40 bastamente divididos, de diámetro particular medio superior a 0,1 μm . Como ejemplos de tales cargas, se puede citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, un carbonato de calcio diferente de dicho carbonato de calcio natural triturado B, pudiendo éste eventualmente tratarse en superficie por un ácido orgánico o por un éster de un ácido orgánico, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, las diferentes formas de alúmina (hidratada o no), el nitruro de boro, el litopono, el metaborato de bario, el sulfato de bario, las microperlas de vidrio; su superficie específica es generalmente inferior a
45 30 m^2/g . Estas cargas pueden haberse modificado 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 mayor parte 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 diferentes; así, por ejemplo, pueden estar constituidas del 30 al 70% de sílices finamente divididas de superficie específica BET superior a 40 m^2/g y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas de superficie específica inferior a 30 m^2/g . Estas cargas pueden haberse tratado en superficie. Preferentemente, se añaden de 0,1
50 a 10 partes en peso de esta carga E con respecto al peso total de la composición.

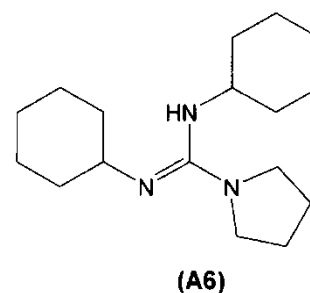
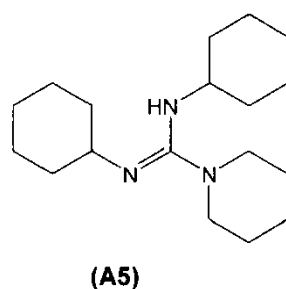
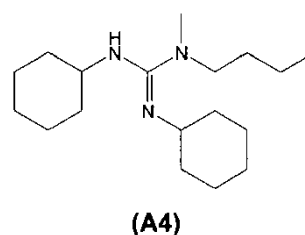
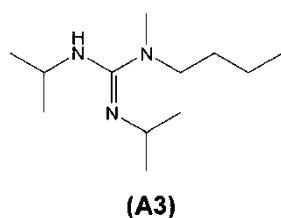
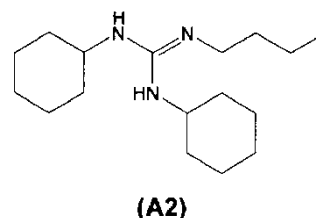
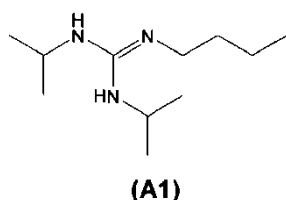
El catalizador de condensación C según la invención es una guanidina que tiene una función imina sustituida por un átomo diferente del átomo de hidrógeno y que responde a las fórmulas generales (I) o (II) tales como se han definido anteriormente.

60 Se entiende por la expresión imina sustituida, una función $>\text{C}=\text{N}-\text{R}$ con R diferente de un átomo de hidrógeno. El catalizador de condensación C según la invención se añade a la composición en cantidades generalmente comprendidas entre 0,1 y 5 partes en peso con respecto al peso total de la composición, y más preferiblemente comprendidas entre 0,1 y 1 parte en peso con respecto al peso total de la composición.

65 Las guanidinas de fórmula (I) son unas guanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,2,3,3-tetrasustituidas y presentan la

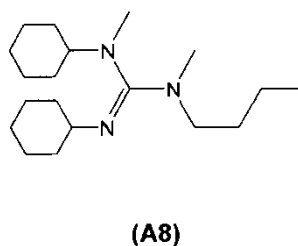
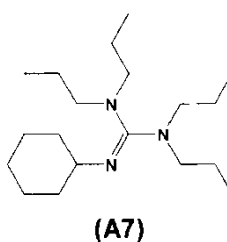
ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices siliconas. Unos ejemplos de este tipo de catalizadores se describen en la solicitud de patente internacional WO2009/118307.

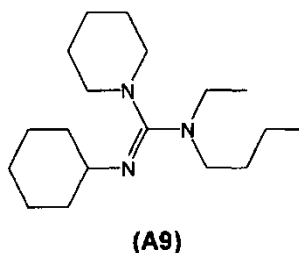
Preferentemente, se utilizarán los catalizadores (A1) a (A6) siguientes:



Las guanidinas de fórmula (II) son unas guanidinas pentasustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en las matrices de siliconas.

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





Se describen por ejemplo en la solicitud de patente francesa n° FR-0806610 depositada el 25 de noviembre de 2008.

Como ejemplo de agente tixotropante se pueden citar:

- los espesantes inorgánicos, el ácido bórico y los boratos, los titanatos, los aluminatos, los circonatos;
- los compuestos que llevan unos grupos hidroxilados;
- los compuestos a base de polietileno y/o de 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 teflon®).

Otro objeto de la invención se refiere a un elastómero obtenido por reticulación en presencia de agua de la composición 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 poliorganosiloxano X según la invención y tal como se ha definido anteriormente o de elastómero según la invención y tal como se ha definido anteriormente para preparar unas juntas de silicona de estanqueidad que tienen una buena adherencia sobre superficies contaminadas por aceites de 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 de elastómero de silicona en presencia de humedad aportada por el aire ambiente o por adición previa de agua a fin de formar una junta de estanqueidad, y
- d) se ensambla dicho componente a otro componente del grupo motopropulsor de manera que la junta formada asegure el ensamblaje y la estanqueidad entre los dos componentes del grupo motopropulsor.

En el campo de la automoción, los elastómeros de siliconas se utilizan frecuentemente en forma de juntas de silicona. El término "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 desmontarse habitualmente (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 cubre culata, bomba de aceite, bomba de agua, caja de agua, cárter de aceite, cárter de distribución, guía de embrague. Las "juntas perfiladas sobre pieza" (JPP) se forman generalmente tras la aplicación de un cordón pastoso de las composiciones sobre la zona de contacto entre 2 elementos a ensamblar. Sin embargo,

después del depósito del cordón pastoso sobre uno de los elementos, se deja reticular el cordón de elastómero y después se aplica el segundo elemento sobre el primero. De ello resulta que tal ensamblaje es fácilmente desmontable, ya que el elemento que se aplica sobre el que ha recibido la junta no se adhiere a esta junta. Por otro lado, la junta, debido a su carácter elastomérico, se adapta a las irregularidades de las superficies a juntar de esa manera, por lo que es inútil mecanizar cuidadosamente las superficies que deben ponerse en contacto las unas con las otras y apretar con fuerza los ensamblajes obtenidos. Estas particularidades permiten suprimir, en una cierta medida, las juntas de fijación, de las correas, de las nervaduras destinadas habitualmente a rigidificar y reforzar los elementos de ensamblaje. La "junta perfilada sobre pieza" es generalmente un cordón cerrado de elastómero de silicona de sección ovoide depositado según un perfil bien definido y que debe asegurar la estanqueidad de dos (o más) piezas desmontables.

Como las composiciones utilizadas en el procedimiento según la invención endurecen rápidamente a temperatura ambiente e incluso en medio cerrado, da como resultado que las juntas de estanqueidad de silicona que resultan del endurecimiento de estas composiciones pueden prepararse en condiciones de fabricación industrial muy rigurosas. Pueden, por ejemplo, fabricarse en 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 conducto de depósito, desplazándose este según el perfil de las juntas a fabricar. Las composiciones, fabricadas y distribuidas mediante este aparato tienen preferentemente una duración de endurecimiento bien ajustada para, por un lado, evitar fraguados de masa en el cabezal mezclador y, por otro lado, obtener una reticulación completa después del final del depósito del cordón pastoso sobre las piezas a juntar. Estas juntas "en forma" son convenientes, más especialmente, para las juntas de cubre-balancines, de tapa de cajas de cambios, de correas de distribución e incluso de cárteres de aceite.

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

Según otro modo de realización particular del procedimiento según la invención, el componente del grupo moto-propulsor se selecciona del 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 moto-propulsor o un cárter de embrague.

De manera general, se aplica la composición de silicona sobre el componente, o 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 de recubrimiento clásicas.

Después del depósito de las composiciones tal cual sobre unos sustratos sólidos, en atmósfera húmeda, se constata que se inicia un proceso de endurecimiento de elastómero, se efectúa desde el exterior hasta 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, necesita un periodo de tiempo de algunos minutos; este periodo depende del porcentaje de humedad relativa de la atmósfera que rodea las composiciones y de la facultad de reticulación de estas.

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.

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

Ejemplos

I) Componentes de las diferentes formulaciones

Catalizador 51015: solución de hidróxido de litio hidratado en metanol

VTMO: Viniltrimetoxisilano

MEMO: γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano

DAMO: N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano

AMEO: 3-aminopropiltriethoxisilano

Tyzor® PITA: $(iPrO)_2Ti(Etilacetoacetato)_2$ (distribuidor Dupont)

Tyzor® PITA SM: mezcla del 80% de $(iPrO)_2Ti(Etilacetoacetato)_2$ y del 20% de metiltrimetoxisilano (distribuidor Dupont)

TnBT: tetrabutoxititanato

Sílice A150: sílice pirogenada (superficie específica 150m²/g)

Sílice AE55: sílice pirogenada tratada con octametiltetrasiloxano

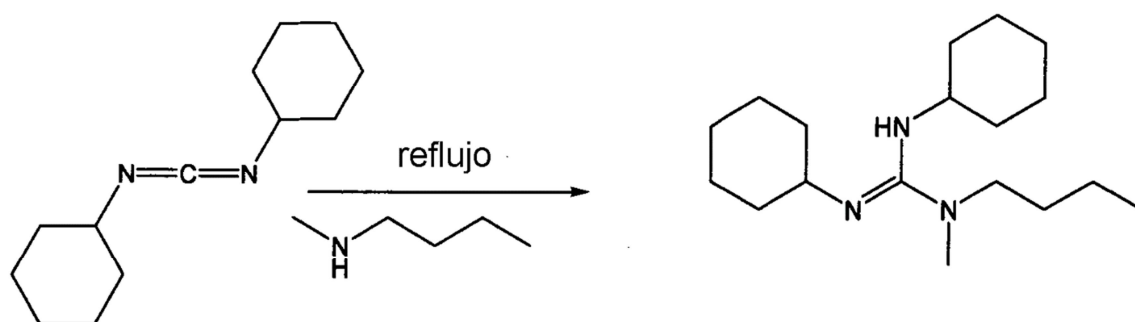
BLR®3: carbonato de calcio triturado con un ácido graso (distribuidor Omya)

Omyabond® 520FL: carbonato de calcio triturado con un ácido graso (ácido esteárico, distribuidor Omya)

Hakuenka® CCRS: carbonato de calcio precipitado tratado ácido graso (distribuidor Shiraishi)

Sifrac o Sikron® C600: cuarzo triturado (distribuidor Sibelco)

Productos preparados DiCyG: N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina o 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil-guanidina:



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

RMN ¹H/CDCl₃ (ppm): 0,89 (3 H, t), 1-1,4 (10 H, m), 1,47 (2 H, quint), 1,5-2 (12 H, varios m), 2,67 (3 H, s), 2,90 (1 H, m), 2,97 (1 H, m), 3,06 (2 H, t).

II) Naturaleza de la carga de relleno

Se ha estudiado la influencia de la naturaleza de la carga de relleno. La tabla siguiente representa las características de las diferentes cargas de relleno utilizadas. La superficie específica se mide mediante el método BET.

Tabla 1: Características de las diferentes cargas de relleno utilizadas

Carga de relleno	Naturaleza de la carga	Tratamiento	Superficie específica (m ² /g)	D50 (μm)
BLR®3	CaCO ₃ natural triturado	Ácido graso	2	6,5
Omyabond® 520FL	CaCO ₃ natural triturado	Ácido graso	2	2
Hakuenka® CCRS	CaCO ₃ precipitado	Ácido graso	15-17	0,08
Sikron® C600	Cuarzo triturado	No tratado	1,8	1,8

Ejemplo 1

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa" se introducen 620 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω-dihidroxlado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 36 g de sílice pirogenada, tratada con octametiltetraclosiloxano, a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después dispersados durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 480 g de carbonato de calcio BLR®3. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm, después se añaden 6 g de N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y dispersados a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbares y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

Ejemplo 2

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo “mariposa” se introducen 620 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la “mariposa” a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 36 g de sílice pirogenada, tratada con octametil-tetraclosiloxano, a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después dispersados durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 480 g de carbonato de calcio Omyabond® 520FL. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y dispersados a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbares y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

Contra-ejemplo 1

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo “mariposa” se introducen 620 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la “mariposa” a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 36 g de sílice pirogenada, tratada con octametil-tetraclosiloxano, a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 480 g de carbonato de calcio Hakuenka® CCRS. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y se dispersan a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbar y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

Contra-ejemplo 2

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo “mariposa”, se introducen 620 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la “mariposa” a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 36 g de sílice pirogenada, tratada con octametil-tetraclosiloxano, a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 480 g de cuarzo triturado Sikron® C600. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y se dispersan a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbares y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

La evaluación de las propiedades de cada una de las formulaciones preparada se lleva a cabo de la siguiente manera.

Evaluación de las propiedades mecánicas de los productos

Unas juntas en forma de películas de 2 mm de grosor se ponen previamente a reticular a 23°C y al 50% de higrometría durante 7 días. Se cortan entonces muestras de la película a fin de medir las propiedades mecánicas del elastómero formado.

- La dureza Shore A (DSA) se mide a partir de 3 cuadrados de 2 mm de grosor superpuestos según la norma DIN 53505,

- La resistencia a la ruptura (R/R) en MPa se mide a partir de muestras H2 según la norma AFNOR NF T 46002, así como el alargamiento a la ruptura (A/R) en % y el módulo elástico (módulo al 100%) en MPa.

Ensayo de evaluación de las propiedades de adherencia por tracción-cizallamiento

Una junta paralelepípeda de elastómero de silicona de 1 mm de grosor se aplica entre dos esterigmas de aluminio AG3. La muestra así obtenida después de 14 días de reticulación a 23°C $\pm$ 2 y al 50% de humedad relativa $\pm$ 5 se somete a una sollicitación en tracción-cizallamiento. La unión se caracteriza por la tensión a la ruptura (MPa) y el tipo

de ruptura (% porcentaje de perfil cohesivo). Se busca una ruptura de alto perfil cohesivo.

Las muestras de aluminio de calidad AluAG3 se raspan previamente a fin de eliminar la capa de óxido, después se limpian con disolvente y se secan.

Para la evaluación de las propiedades de adherencia sobre AluAG3 contaminado de aceite de motor, los esterigmas se sumergen, antes de la aplicación de la junta de silicona, en una solución de aceite de motor en heptano y después se retiran y se secan al aire hasta obtener una fina capa de aceite residual en el sitio de la aplicación. La unión se caracteriza de nuevo por la tensión a la ruptura (MPa) y el tipo de ruptura (% de porcentaje de perfil cohesivo). Se busca una ruptura de alto perfil cohesivo.

Evaluación de la resistencia a los aceites de motor

Unas juntas en forma de películas de 2 mm de grosor se ponen previamente a reticular a 23°C y al 50% de higrometría durante 14 días. Unas muestras, cuadradas y muestras H2 se cortan entonces en la película a fin de medir las propiedades mecánicas del elastómero formado. Las muestras se colocan después en un frasco y se sumergen en aceite de motor Elf diésel Evolution 5W30. Los frascos se almacenan después durante 3 días a 150°C. Después del enfriamiento, las probetas se retiran y se escurren delicadamente con un tejido de papel, después se miden:

- la dureza Shore A (DSA) a partir de 3 cuadrados de 2 mm de grosor superpuestos según la norma DIN 53505,

- la resistencia a la ruptura (R/R) en MPa a partir de probetas H2 según la norma AFNOR NF T 46002, así como el alargamiento a la ruptura (A/R) en % y el módulo elástico (Módulo al 100%) en MPa

- el hinchamiento por pesada antes y después del tratamiento en aceite con hinchamiento (%) = $100 \times (m^{\text{aceite}} - m^{\text{inicial}}) / (m^{\text{inicial}})$

La tabla 2 siguiente presenta las propiedades medidas para cada una de las formulaciones preparadas.

Tabla 2: Influencia de la naturaleza de la carga de relleno sobre las propiedades de adherencia de formulaciones RTV1 alcoxi

Cargas (%peso)	Ejemplo 1 según la invención	Ejemplo 2 según la invención	Contra-ejemplo1		Contra-ejemplo2
AE55	3	3	3		3
BLR®3	40				
Omyabond® 520FL		40			
Hakuenka® CCRS			40		
Sikron® C600					40
Propiedades mecánicas después de 7 días de reticulación a 23°C+/-2 y al 50% HR +/-5					
Dureza Shore A		37	38	52	48
RR (MPa)		1,15	1,89	3,15	3,86
AR (%)		226	302	290	266
M100 (MPa)		0,91	0,99	1,56	1,88
Propiedades mecánicas después del tratamiento en aceite Elf diesel evolution 5W30 durante 3 días a 150°C					
Dureza Shore A	20	19	29		17
RR (MPa)	0,74	1,0	2,4		1,26
AR (%)	247	283	305		320
M100 (MPa)	0,44	0,47	0,95		0,47
Propiedades de unión de 1 mm de grosor en tracción-cizallamiento sobre Alu AG3 no contaminado de aceite					
RR (MPa)	0,6	0,8	1,1		1,5
Cohesión (%)	100	97	63		98
Propiedades de unión de 1mm de grosor en tracción-cizallamiento sobre Alu AG3 contaminado de aceite					
RR (MPa)		0,6	0,8	0,6	0,7
Cohesión (%)		83	40	0	0

Solamente las formulaciones que contienen carbonato de calcio según la invención (ejemplos 1 y 2) permiten obtener un perfil cohesivo sobre aluminio AG3 contaminado de aceite de motor.

III) Contenido en carbonato de calcio natural triturado B según la invención

Se ha estudiado la influencia del contenido de la carga de relleno según la invención (carbonato de calcio natural triturado B).

Ejemplo 3

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 560 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 36 g de sílice pirogenada a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 540 g de carbonato de calcio BLR@3. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbares y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y dispersados a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbares y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

Contra-ejemplo 3

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 746 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 96 g de sílice pirogenada a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 300 g de carbonato de calcio BLR@3. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbar y bajo agitación a 130 rpm y después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 3,6 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y se dispersan a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbar y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

Contra-ejemplo 4

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo "mariposa", se introducen 650 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,06% en peso de grupo hidroxilo OH y 48 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la "mariposa" a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 2,4 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 66 g de sílice pirogenada a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 420 g de carbonato de calcio BLR@3. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbar y bajo agitación a 130 rpm después se añaden 6 g de N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano y 7,2 g de N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina bajo nitrógeno y se dispersan a 400 rpm. El medio sufre una segunda fase de desgasificación bajo 40 mbar y bajo agitación a 130 rpm. Finalmente, la mezcla se transfiere en cartuchos plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire.

La tabla siguiente presenta las propiedades medidas para cada una de las formulaciones preparadas según los ensayos de evaluación descritos anteriormente

Tabla 3. Influencia del contenido en carga sobre las propiedades de adherencia de las formulaciones RTV1 alcoxí

Cargas (%peso)	Contra-ejemplo 3	Contra-ejemplo 4	Ejemplo 3 según la invención		Ejemplo 1 según la invención
Sílice A150	8	3,5	3		
Sílice AE55					3
BLR@3	25	35	45		40
Propiedades mecánicas después de 7 días de reticulación a 23°C+/-2 y al 50% HR +/-5					
Dureza Shore A		48	42	42	37
RR (MPa)		3,0	1,6	1,2	1,15
AR (%)		390	319	208	226
Propiedades mecánicas después del tratamiento en aceite Elf diesel evolution 5W30 durante 3 días a 150°C					
Dureza Shore A		32	19	26	20
RR (MPa)		1,56	0,8	0,86	0,74
AR (%)		360	414	222	247
Hinchamiento (%)		6	14	10	/
Propiedades de unión de 1 mm de grosor en tracción-cizallamiento sobre Alu AG3 no contaminado de aceite					

RR (Mpa)	1,1	0,8	0,7	0,6
Cohesión (%)	98	97	93	100
Propiedades de unión de 1 mm de grosor en tracción-cizallamiento sobre Alu AG3 contaminado de aceite				
RR (Mpa)	06	0,5	0,7	0,6
Cohesión (%)	0	0	43	83

Los resultados muestran que la adición de un contenido mínimo de carbonato de calcio natural triturado según la invención es necesaria para obtener un perfil cohesivo sobre una superficie contaminada de aceite de motor. Así, sólo las formulaciones que contienen más del 35% en peso del carbonato de calcio triturado BLR®3, según la invención, en la formulación, permiten obtener la cohesión sobre una superficie contaminada de aceite de motor. Las mejores propiedades de adherencia sobre superficie contaminada se observan para la formulación que contiene un 40% en peso de BLR®3. Los “% en peso” de la Tabla 3 corresponden a unos % en peso con respecto al peso total de la composición.

IV) Sistema catalítico y promotor de adherencia

Se han hecho variar los sistemas catalizador-promotor de adherencia como se detalla en los ejemplos y contra-ejemplos siguientes.

Preparación 1

En un mezclador equipado de un móvil de agitación de tipo “mariposa”, se introducen 522 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxiado que contiene un 0,04% en peso de grupo hidroxilo OH, 64 g de una resina de silicona que contiene un 1,1% en peso de OH, 172 g de una mezcla de aceite polidimetilsiloxano de extremo de cadenas trimetilsililo de viscosidad 100 mPa.s y 1000000 mPa.s y 52 g de viniltrimetoxisilano. Esta mezcla se homogeneiza por rotación de la “mariposa” a 200 rpm durante 2 minutos. Se añade entonces el catalizador de funcionalización, 9,5 g de una solución metanólica de litina hidratada, seguido de una fase de homogeneización a 400 rpm. Después, se incorporan 78 g de sílice pirogenada a una velocidad de agitación moderada de 160 rpm y después se dispersan durante 4 minutos a 400 rpm. De la misma manera, se incorporan 626 g de carbonato de calcio BLR®3. Después de la agitación, se añaden 4,9 g de un aditivo tixotropante. El medio sufre después una fase de desgasificación al vacío parcial de 50 mbar y bajo agitación a 130 rpm.

Ejemplo 5 y contra-ejemplos 5 a 9

En las proporciones especificadas en la tabla 4 siguiente, se añaden diferentes catalizadores y promotores de adherencia a la preparación 1 bajo atmósfera inerte y después se mezclan. El medio sufre después una fase de desgasificación bajo 40 mbares. La mezcla se trasfiere después en cartuchos de plásticos cerrados, protegidos de la humedad del aire. Cada formulación se somete a los ensayos de evaluación descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4. Influencia de la naturaleza del catalizador y del promotor de adherencia sobre las propiedades de adherencia de las formulaciones RTV1 alcoxi

Cargas (% en peso)	Contra-ejemplo 5	Contra-ejemplo 7	Contra-ejemplo 8	Contra-ejemplo 6	Ejemplo 5	Contra-ejemplo 9
Preparación 1	98,5	98,5	98,8	98,2	99,1	99,2
Tyzor® PITA		1	1			
Tyzor® PITA SM	1,5					
TnBT				1,44		
MEMO				0,36		
DiCyG A(4)					0,3	
TMG						0,3
DAMO		0,5			0,5	0,5
AMEO			0,23			
Propiedades mecánicas después 7 días de reticulación a 23°C +/-2 y al 50% HR +/-5						
Dureza Shore A	28-30	21	23	No medido	33	Sin reticulación
Propiedades mecánicas después tratamiento en aceite 5W30						
Dureza Shore A	0	1	6	No medida	22	No medida
Propiedades de unión sobre Alu AG3 contaminado de aceite						
RR (MPa)	0,3	0,2	0,3	0,6	0,75	No medido
Cohesión (%)	0	0	0	10	100	No medida

5 La formulación que comprende el catalizador N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina A(4) o DiCyG (ejemplo 5) asociado al carbonato de calcio según la invención y a un polialcoxilano que tiene al menos un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno presenta una dureza satisfactoria después del tratamiento en el aceite y una buena adherencia sobre la superficie contaminada. Los ensayos realizados sustituyendo la N,N-diciclohexil-N'-metil-N"-butilguanidina A(4) por las guanidinas A(1) a A(3) y A(5) a A(9) descritas anteriormente presentan unos resultados similares.

10 Los resultados de la tabla 4 muestran que las formulaciones que contienen un catalizador de titanio (contra-ejemplos 5 a 8 con Tyzor® PITA o TnBT) permiten obtener unos elastómeros con unas propiedades mecánicas aceptables después de 7 días de reticulación, pero su resistencia al aceite, así como la adherencia sobre la superficie contaminada no se ajustan a la aplicación deseada, cualquiera que sea el polialcoxilano utilizado (MEMO, DAMO o AMEO)

15 Cuando se sustituye el catalizador guanidina según la invención por la tetrametilguanidina (TMG- contra-ejemplo 9) que es una guanidina que tiene una función imina no sustituida, es decir de tipo $>C=N-H$ el elastómero no reticula suficientemente para poder medir una dureza, lo que es inaceptable para la aplicación.

REIVINDICACIONES

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

A) al menos un poliorganosiloxano A que comprende al menos un grupo alcoxilado y constituido de unidades siloxilos 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 ,

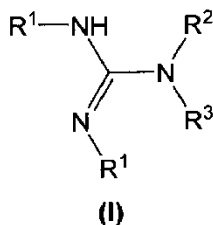
- el símbolo R^4 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} ,

- el símbolo R^5 representa un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_6 o un radical alcoxilalquilo 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,

B) 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 B que tiene una superficie específica estrictamente inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET y se ha tratado en superficie por al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por: una parafina, un ácido graso, una sal de ácido graso y sus mezclas,

C) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de condensación C que es una guanidina que tiene una función imina sustituida por un átomo diferente del átomo de hidrógeno que responde a las fórmulas generales (I) o (II) siguientes:



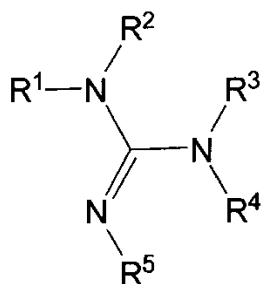
en la que:

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

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

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

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



(II)

en la que:

- 5 • 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
- 10 • los radicales R^1 , R^2 , R^3 o R^4 pueden enlazarse de dos en dos a fin de formar un anillo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes,

D) al menos un polialcoxisilano D que tiene al menos un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno,

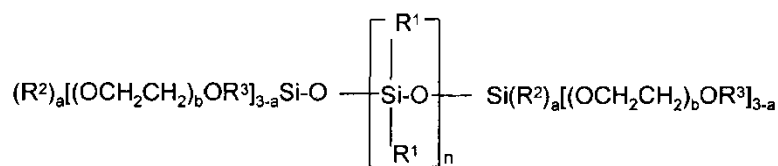
- 15 E) eventualmente al menos una carga E diferente de dicho carbonato de calcio natural triturado B,

F) eventualmente al menos un aditivo F tal como una base colorante, un pigmento o un agente tixotropante, y

con la condición suplementaria de que dicha composición poliorganosiloxano X no contenga negro de acetileno.

- 20 2. Composición poliorganosiloxano X según la reivindicación 1, caracterizada por que el carbonato de calcio natural triturado B tiene una superficie específica estrictamente inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET y se ha tratado en superficie por al menos un ácido graso que contiene de 10 a 24 átomos de carbono o su sal respectiva seleccionada entre las sales de calcio, magnesio, zinc, o sus mezclas y preferentemente se ha tratado en superficie
- 25 por un ácido esteárico o su sal respectiva de calcio, magnesio o zinc.

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



(3)

en la que:

- 35 • los sustituyentes R^1 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;
- los sustituyentes R^2 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no de C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, ciclánico o aromático;
- 40 • los sustituyentes R^3 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, en C_1 a C_6 ;
- 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
- 45 • el índice a es igual a cero o 1 y el índice b es igual a cero o 1;

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

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



en la que:

- 10 - $x+y = 0, 1, 2$ o 3 ;
- los sustituyentes R^1 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado de C_1 a C_{13} y seleccionado entre el grupo constituido por los radicales alquilos, cicloalquilos, arilos, alquilarilos y aralquilos, y
- 15 - al menos dos unidades siloxilos que comprenden un grupo $\equiv SiOH$ están presentes en el poliorganosiloxano A', con

b) al menos un silano polialcoxilado H de fórmula:



en la que:

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

30 5. Composición poliorganosiloxano X según la reivindicación 4, en la que el catalizador G de funcionalización es la litina o la potasa.

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

40 7. Utilización de la composición poliorganosiloxano X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de elastómero tal como se define según la reivindicación 6, para preparar unas juntas de siliconas de estanqueidad que tienen una buena adherencia sobre unas superficies contaminadas por unos aceites de un grupo motopropulsor.

8. Procedimiento de estanqueidad y de ensamblaje de al menos un componente de un grupo moto-propulsor que comprender las etapas a) a d) siguientes:

45 a) se prepara una composición de poliorganosiloxano X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

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,

50 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

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