

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 562**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06	(2006.01) C09J 9/02	(2006.01)
C08G 77/08	(2006.01) B01J 31/22	(2006.01)
C08G 77/12	(2006.01) B01J 31/28	(2006.01)
C08G 77/16	(2006.01) B01J 31/02	(2006.01)
C08L 83/06	(2006.01) B01J 31/12	(2006.01)
C09D 183/04	(2006.01) C08K 5/31	(2006.01)
C08L 83/04	(2006.01)	
C09J 7/02	(2006.01)	
C08J 7/04	(2006.01)	
C08J 9/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010** **E 10734167 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2443179**

54 Título: **Composición de silicona reticulable por deshidrogenación-condensación en presencia de un catalizador no metálico**

30 Prioridad:

19.06.2009 FR 0902979

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

17.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MALIVERNEY, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 477 562 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de silicona reticulable por deshidrogenación-condensación en presencia de un catalizador no metálico

5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis de reacciones de deshidrogenación-condensación que permiten la polimerización/reticulación de silicona. Las especies reactivas en juego son monómeros, oligómeros y/o polímeros de naturaleza poliorganosiloxánica.

10 Los motivos reactivos referidos en estas especies son por una parte los motivos $\equiv\text{SiH}$ y por otra parte los motivos $\equiv\text{SiOH}$. La deshidrogenación-condensación entre estos motivos reactivos de silicona conduce a la formación de enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ y a la liberación de hidrógeno gaseoso.

15 Esta deshidrogenación-condensación es una alternativa a las rutas de polimerización/reticulación conocidas en el campo de las siliconas, a saber la ruta de poliadición por reacción entre motivos $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{Si}$ -alqueno (vinilo), así como la ruta de policondensación por reacción entre motivos $\equiv\text{SiOR}$ y $\equiv\text{SiOR}$ (con R= alquilo). Todas estas rutas de polimerización/reticulación conducen a productos de silicona más o menos polimerizados y más o menos reticulados, que pueden constituir productos utilizables en múltiples aplicaciones: adhesivos, productos de impermeabilización, productos de ensamblaje, adhesivo imprimador, recubrimientos antiadherentes, espumas...

20 Es conocido por la patente francesa FR-B-1.209.131 que una reacción entre un silanol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y un denominado organosiloxano $[(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}]$ con Me= metilo y Ph= fenilo, mediante deshidrogenación-condensación, puede catalizarse por un ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$). El documento US 3.923.705 A describe igualmente catalizadores basados en platino para reacciones de deshidrogenación-condensación.

25 También es conocido usar un complejo de rodio ($\text{RhCl}_3[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$), por ejemplo tal como el citado en la patente estadounidense US-B-4.262.107, un complejo de platino tal como el catalizador de Karstedt y catalizadores metálicos basados en platino, rodio, paladio o iridio. Como catalizador basado en iridio, se pueden citar los compuestos siguientes: $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$; $\text{IrH}(\text{Cl})_2(\text{TPP})_3$; $[\text{IrCl}(\text{cicloocteno})_2]_2\text{IrI}(\text{CO})(\text{TPP})_2$ e $\text{IrH}(\text{CO})(\text{TPP})_3$, fórmulas en las que TPP significa un agrupamiento trifenilfosfina y acac un agrupamiento acetato de acetilo. Se describen otros catalizadores basados en iridio en los documentos US 2007/027286 A1 y US 2003/228473 A1.

30 Son otros ejemplos catalizadores como aminas, níquel coloidal o dilaurato de dibutilestano (véase la obra de Noll "Chemistry and technology of silicones", página 205, Academic Press, 1968, 2ª edición). Sin embargo, los catalizadores basados en alquilestano, aunque muy eficaces, muy frecuentemente incoloros, líquidos y solubles en aceites de silicona, presentan el inconveniente de ser tóxicos (tóxicos CMR2 para la reproducción).

35 Se describen otros catalizadores tales como derivados de boro de tipo (pentafluorofenil)borano en la solicitud de patente francesa 25 FR-A-2.806.930.

40 La patente estadounidense US-B-4.262.107 describe una composición de silicona que comprende un polidimetilsiloxano con extremos de silanol, un reticulante constituido por un poliorganosiloxano de motivos $\equiv\text{SH}$ en la cadena y extremos de trimetilsililo y un catalizador constituido por un complejo de rodio ($\text{RhCl}_3[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$). Esta composición de silicona reticulable por deshidrogenación-condensación en presencia de un complejo de rodio puede usarse para la realización de recubrimientos antiadherentes sobre soportes flexibles tales como papel y películas plásticas o metálicas. La reticulación tiene lugar a una temperatura de 150°C .

45 La solicitud de patente europea EP-A-1.167.424 describe la obtención de copolímeros de silicona en bloque lineales por deshidrogenación-condensación de un polidimetilsiloxano de extremos de silanol y un poliorganosiloxano que comprende agrupamientos aromáticos y de extremos $\equiv\text{SiH}$ en presencia de un catalizador metálico que puede estar basado en platino, rodio, paladio o iridio, prefiriéndose particularmente platino.

50 La solicitud de patente francesa FR-A-2.806.930 describe el uso de derivados de boro de tipo tris(pentafluorofenil)borano a modo de catalizador termoactivable para deshidrogenación-condensación entre un poliorganosiloxano de motivos $\equiv\text{SiH}$ y un poliorganosiloxano de motivos terminales $\equiv\text{SiOH}$. Dichas composiciones de silicona reticulables por deshidrogenación-condensación en presencia de ácidos de Lewis de tipo derivados de boro son utilizables para la fabricación de recubrimientos antiadherentes sobre soportes flexibles, especialmente sobre papel, así como en la fabricación de espumas de silicona reticuladas en las que se controlan el desprendimiento de hidrógeno y la calidad de la red de reticulación.

60 Los documentos EP 1.985.666 A1, EP 1.930.376 A1 y EP 1.939.257 A1 describen compuestos de amina únicamente como catalizadores de condensación de polímeros orgánicos.

65 Se deduce de esta revisión del estado de la técnica relativa la catálisis de deshidrogenación-condensación entre un poliorganosiloxano de motivo siloxilo $\equiv\text{SiOH}$ y un poliorganosiloxano de motivo siloxilo $\equiv\text{SiH}$ que existe una necesidad significativa de:

- 1) encontrar nuevos catalizadores sin estaño,
- 2) disminuir la temperatura de activación del catalizador, y
- 3) limitar las reacciones secundarias.

Así, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer una composición de silicona que comprenda componentes portadores de agrupamientos $\equiv\text{SiH}/=\text{SiOH}$ y polimerizable/reticulable mediante una reacción de deshidrogenación-condensación, en presencia de un catalizador no tóxico que no contiene estaño y que necesita una baja temperatura de activación.

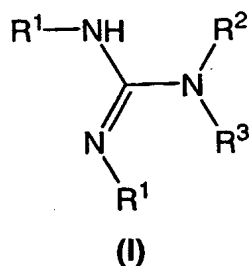
Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición del tipo aludido en el enunciado de los objetivos anteriores; debiendo ser este procedimiento rápido, económico y eficaz en términos de calidad y del producto final obtenido.

Otro objetivo esencial de la invención es proporcionar un procedimiento de realización de al menos un recubrimiento antiadherente sobre un soporte (de preferencia flexible), consistente en usar el procedimiento de reticulación/polimerización o la composición mencionada anteriormente.

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

Estos objetivos, entre otros, se consiguen mediante la presente invención, que se refiere en primer lugar a una composición siloxánica X, que no contiene catalizador metálico, polimerizable y/o reticulable mediante deshidrogenación-condensación, que comprende:

- al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico B que tiene, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiH}$;
- al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico C que presenta, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiOH}$;
- una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A que es un compuesto orgánico no sililado y que responde a la fórmula general (I):



en la que

- los radicales R^1 , idénticos o diferentes, representan independientemente entre sí un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un agrupamiento cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando sustituido el ciclo o no, y pudiendo comprender al menos un heteroátomo o un agrupamiento fluoroalquilo,
- el radical R^2 representa un átomo de hidrógeno, un agrupamiento alquilo monovalente lineal o ramificado, un agrupamiento cicloalquilo, un agrupamiento alquilo sustituido con un ciclo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un agrupamiento aromático, un grupo arilalquilo, un agrupamiento fluoroalquilo, un agrupamiento alquilamina o alquilguanidina, y
- el radical R^3 representa un agrupamiento alquilo monovalente lineal o ramificado, un agrupamiento cicloalquilo, un agrupamiento alquilo sustituido con un ciclo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un agrupamiento arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamina o alquilguanidina,
- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar ligados formando un ciclo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes, y

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

• eventualmente al menos una resina de poliorganosiloxano D; y

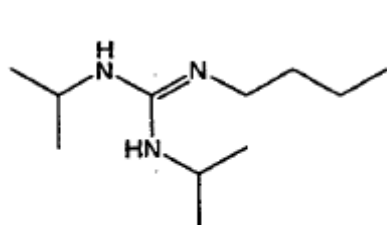
• eventualmente al menos una carga E.

Los compuestos no sililados usados según la invención y que responden a la fórmula general (I) son guanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,2,3,3-tetrasustituidas y presentan la ventaja de ser líquidas, incoloras, inodoras y solubles en matrices de silicona.

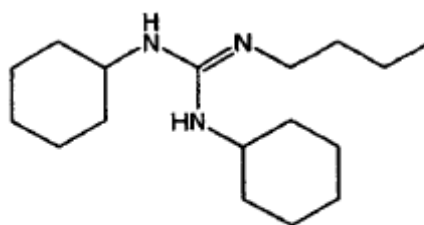
El empleo de dichos compuestos, incluso en baja cantidad, permite catalizar esta reacción de deshidrogenación-condensación entre especies siloxánicas que comprenden motivos $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{SiOH}$ en condiciones de temperatura suave. Se obtienen así redes o polímeros de silicona en varios minutos a temperatura ambiente.

Los catalizadores de policondensación de acuerdo con la invención son eficaces y económicos, especialmente con respecto a los catalizadores platínicos.

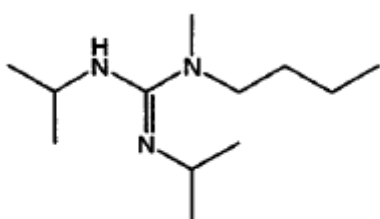
Según un modo preferido de realización de la invención, el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico no sililado elegido entre el grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:



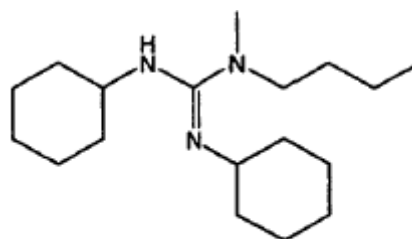
(A1)



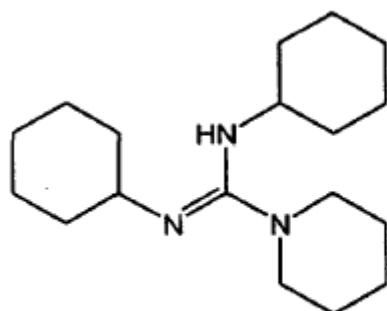
(A2)



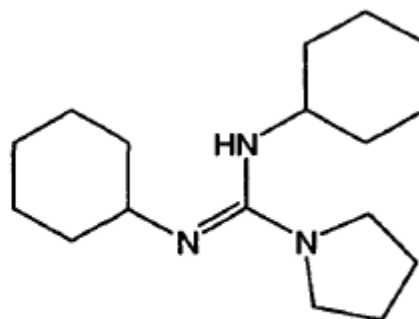
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

Son igualmente interesantes debido a que, a baja concentración, solo necesitan cantidades limitadas de energía para activar la deshidrogenación-condensación. En particular, son efectivamente eficaces desde temperatura ambiente.

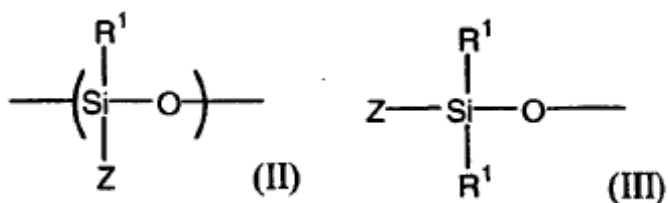
Son en particular interesantes para preparar redes de silicona elastoméricas en condiciones suaves y económicas.

Las aplicaciones pretendidas en este caso se refieren especialmente al papel antiadherente, en que se desea reemplazar los sistemas actuales por sistemas menos costosos, y las espumas de silicona en que se busca controlar el desprendimiento de hidrógeno y la calidad de la red. Para la primera aplicación, es preferible controlar la difusión del hidrógeno con el fin de evitar la formación de burbujas. Para la segunda aplicación, hay que gestionar el tamaño de las burbujas con el fin de optimizar las propiedades de la espuma final.

Estos resultados son tanto más significativos cuanto que la reactividad de las especies siloxánicas, especialmente para formar productos no lineales (reticulados), no es muy elevada si se compara con la de los hidrogenosilanos y alcoholes en deshidrogenación-condensación.

En el aspecto cuantitativo, el catalizador A según la invención está ventajosamente presente en una cantidad variable entre 0,01 y 3 % en peso, de preferencia entre 0,1 y 1 % en peso, con relación al peso de materia seca en el monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico para hacer reaccionar.

Preferiblemente, los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxánicos B de motivos reactivos $\equiv\text{SiH}$ poseen al menos un motivo de fórmula (II) y están terminados con motivos de fórmula (III) o son cíclicos, constituidos por motivos de fórmula (II) representados a continuación:



en los que:

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

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

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

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

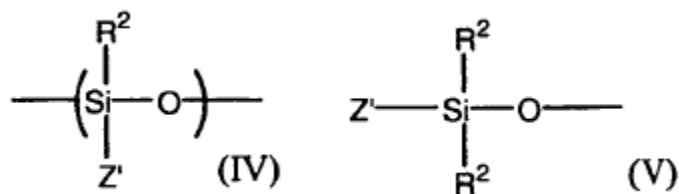
- una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo por halógeno, alquilos y/o alcoxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono,

- los símbolos Z son parecidos o diferentes y representan:

- un radical hidrógeno, o

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

Según un modo de realización preferido, los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxánicos C de motivos reactivos $\equiv\text{SiOH}$ poseen al menos un motivo de fórmula (IV) y están terminados por motivos de fórmula (V) o cíclicos constituidos por motivos de fórmula (IV) representados a continuación:



en los que:

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

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

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

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

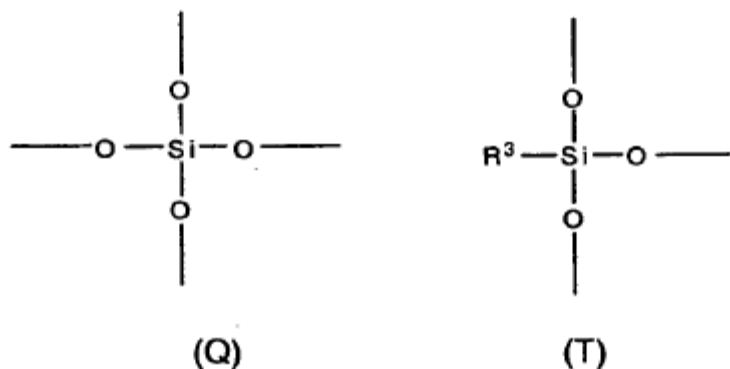
• una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo con halógeno, alquilos y/o alcoxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y

- los símbolos Z' son parecidos o diferentes y representan:

• un agrupamiento hidroxilo, o

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

Las especies de tipo B y C pueden incluir igualmente en su estructura los motivos denominados (Q) o (T) definidos como se indica a continuación:

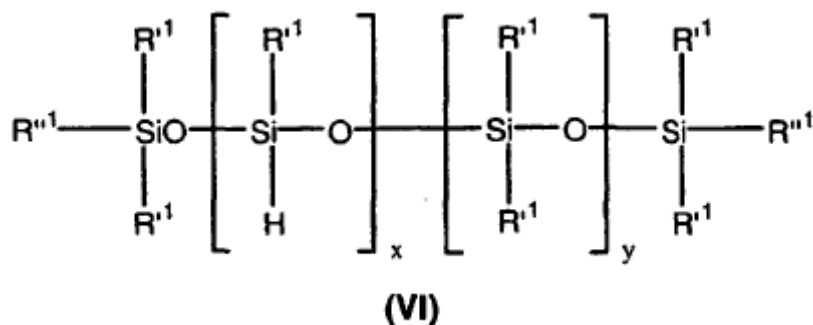


pudiendo representar R^3 uno de los sustituyentes propuestos para R^1 o R^2 .

Según una variante ventajosa de la invención, los poliorganosiloxanos B usados incluyen de 1 a 50 motivos siloxilo $\equiv SiH$ por molécula.

Según una variante ventajosa de la invención, los poliorganosiloxanos C usados incluyen de 1 a 50 motivos siloxilo $\equiv SiOH$ por molécula:

Se prefieren especialmente a modo de derivados B los monómeros, oligómeros y polímeros organosiloxánicos B de motivo reactivo $\equiv SiH$ que responden a la fórmula general (VI):



en la que:

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

- R¹ y Rⁿ¹ representan independientemente entre sí:

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

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

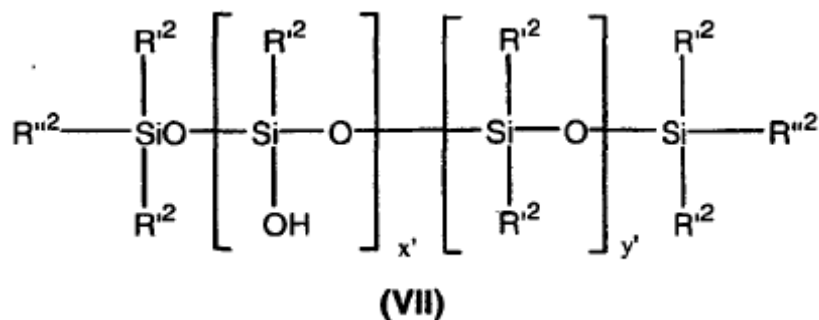
10 • un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

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

15 - pudiendo corresponder igualmente Rⁿ¹ a hidrógeno, con la condición según la cual los radicales Rⁿ¹ corresponden a hidrógeno cuando x= 0.

Se prefieren especialmente a modo de derivados C los monómeros, oligómeros y polímeros organosiloxánicos C de motivo reactivo ≡SiOH que responden a la fórmula general (VII):

20



en la que:

25

- x' e y' representan cada uno un número entero o fraccionario que varía entre 0 y 1200,

- R² y Rⁿ² representan independientemente entre sí:

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

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

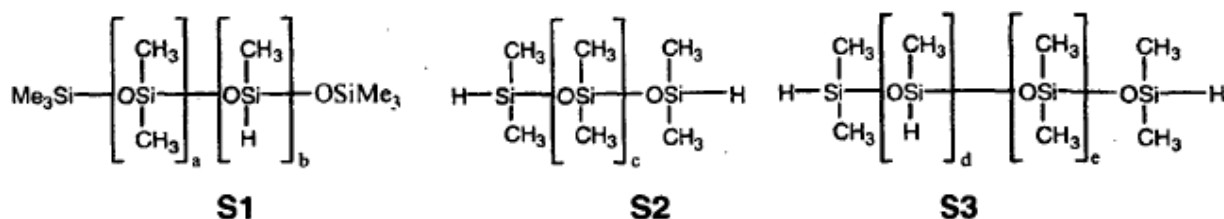
35 • un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o

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

40 - pudiendo corresponder igualmente Rⁿ² a OH, con la condición según la cual los radicales Rⁿ² corresponden a OH cuando x'= 0.

Conviene muy particularmente a la invención a modo de derivados de silicona B los compuestos siguientes:

45



representando a, b, c, d y e un número variable de:

- en el polímero de fórmula S1:

5 $0 \leq a \leq 150$, de preferencia $0 \leq a \leq 100$, de preferencia $0 \leq a \leq 20$ y

$1 \leq b \leq 55$, de preferencia $10 \leq b \leq 55$, de preferencia $30 \leq b \leq 55$

- en el polímero de fórmula S2:

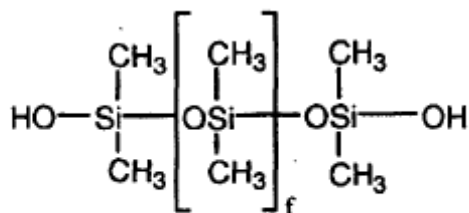
10 $0 \leq c \leq 15$

- en el polímero de fórmula S3:

15 $5 \leq d \leq 200$, de preferencia $20 \leq d \leq 50$ y

$2 \leq e \leq 50$, de preferencia $10 \leq e \leq 30$.

20 Conviene muy particularmente a la invención a modo de derivados de silicona C los compuestos de fórmula S4 siguiente:



S4

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

25 Ya que las especies siloxánicas B y C son oligómeros o polímeros, pueden describirse como se indica a continuación.

30 El poliorganosiloxano B puede ser lineal (por ejemplo, (VI)), ramificado o cíclico. Por razones económicas, su viscosidad es de preferencia inferior a 100 mPa.s; los radicales orgánicos idénticos o diferentes son de preferencia metilo, etilo y/o fenilo. Cuando este es lineal, los átomos de hidrógeno de las funciones $\equiv\text{SiH}$ están ligados directamente a átomos de silicio situados en el extremo o extremos de cadena y/o en la cadena.

35 A modo de ejemplo de constituyente B lineal, se pueden citar polimetilhidrogenosiloxanos de extremos trimetilsiloxilo y/o hidrogenodimetilsiloxilo.

Entre los polímeros cíclicos, pueden citarse aquellos que responden a las fórmulas siguientes:



El constituyente C puede presentar una viscosidad que puede alcanzar 200.000 mPa.s. Por razones económicas, se elige un constituyente cuya viscosidad es generalmente del orden de 20 a 10.000 mPa.s.

45 Los grupos orgánicos idénticos o diferentes generalmente presentes en los constituyentes C, aceites o gomas α,ω -hidroxilados, son radicales metilo, etilo, fenilo o trifluoropropilo. De preferencia, al menos un 80% en número de dichos grupos orgánicos son grupos metilo ligados directamente a átomos de silicio. En el marco de la presente invención, se prefieren más especialmente los α,ω -bis(hidroxi)polidimetilsiloxanos.

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

55 Es posible emplear disolventes de los poliorganosiloxanos B o C de forma que se regule la viscosidad de la composición. A modo de ejemplos de dichos disolventes clásicos de polímeros de silicona, se pueden citar los

disolventes de tipo aromático tales como xileno y tolueno, los disolventes alifáticos saturados tales como hexano, heptano, gasolina blanca, tetrahidrofurano y dietiléter, disolventes clorados tales como cloruro de metileno y percloroetileno. En el marco de la presente invención, se preferirá no obstante no usar disolvente.

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

La composición según la invención puede comprender igualmente una o varias resinas de poliorganosiloxanos D. Estas resinas son oligómeros o polímeros de poliorganosiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el
10 mercado. Están presentes en forma de soluciones, de preferencia siloxánicas. Presentan en su estructura al menos dos motivos diferentes elegidos entre aquellos de fórmulas:

$\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ (motivo M), $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ (motivo D), $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ (motivo T) y $\text{SiO}_{4/2}$ (motivo Q), siendo al menos uno de estos
15 motivos un motivo T o Q.

Los radicales R' son idénticos o diferentes y se eligen entre los radicales alquilo lineales o ramificados $\text{C}_1\text{-C}_6$, los radicales alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, fenilo o trifluoro-3,3,3-propilo.

Se pueden citar por ejemplo: como radicales R' alquilo, los radicales metilo, etilo, isopropilo, *tert*-butilo y n-hexilo, y
20 como radicales R alquenilo, los radicales vinilo.

Debe comprenderse que, en las resinas de poliorganosiloxanos D del tipo anteriormente citado, una parte de los radicales R' son radicales alquenilo.

25 Como ejemplos de oligómeros o polímeros de organopolisiloxanos ramificados D, se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas TD y las resinas MDT, pudiendo estar portadas las funciones alquenilo por motivos M, D y/o T. Como ejemplos de resinas -E- que convienen particularmente bien, se pueden citar las resinas MDQ o MQ viniladas que tienen un contenido ponderal de grupos vinilo comprendido entre 0,2 y 10 % en peso, estando
30 portados estos grupos vinilo por motivos M y/o D.

Esta resina D está ventajosamente presente a una concentración comprendida entre 5 y 70 % en peso con respecto al conjunto de los constituyentes de la composición, de preferencia entre 10 y 60 % en peso y, más preferiblemente aún, entre 20 y 60 % en peso.

35 La composición según la invención puede contener igualmente una carga E, de preferencia mineral, y elegida entre los materiales silíceos o no. Cuando se trata de materiales silíceos, pueden desempeñar el papel de carga reforzante o semirreforzante. Las cargas silíceas reforzantes se eligen entre las sílices coloidales, los polvos de sílice de combustión y de precipitación o sus mezclas.

40 Estos polvos presentan un tamaño medio de partícula generalmente inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ y una superficie específica BET superior a $50\ \text{m}^2/\text{g}$, de preferencia comprendida entre 100 y $300\ \text{m}^2/\text{g}$.

Pueden emplearse igualmente cargas silíceas semirreforzantes tales como tierras de diatomeas o cuarzo triturado.

45 En lo referente a los materiales minerales no silíceos, pueden intervenir como carga mineral semirreforzante o de relleno. Son ejemplos de estas cargas no silíceas utilizables solas o en mezclas negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de aluminio, alúmina hidratada, vermiculita expandida, circonio, circonato, vermiculita no expandida, carbonato de calcio, óxido de cinc, mica, talco, óxido de hierro, sulfato de bario y cal apagada. Estas cargas tienen una granulometría generalmente comprendida entre $0,001$ y $300\ \mu\text{m}$ y una superficie BET inferior a $100\ \text{m}^2/\text{g}$.
50

En la práctica, pero sin limitación, la carga empleada es una sílice.

La carga puede tratarse con la ayuda de cualquier agente de compatibilización apropiado y especialmente hexametildisilazano. Para más detalles a este respecto, se puede remitir, por ejemplo, a la patente FR-B-2.764.894.
55

En el aspecto ponderal, se prefiere emplear una cantidad de carga comprendida entre 5 y 30%, y de preferencia entre 7 y 20% en peso, con relación al conjunto de constituyentes de la preparación.

60 Naturalmente, la composición puede enriquecerse con la ayuda de toda clase de aditivos según las aplicaciones finales pretendidas.

En la aplicación antiadherencia sobre soportes flexibles (papel o película polimérica), la composición puede comprender un sistema modulador de la adherencia seleccionado entre los sistemas conocidos. Puede tratarse de aquellos descritos en la patente francesa FR-B-2.450.642, la patente US-B-3.772.247 o la solicitud de patente
65 europea EP-A-0.601.938.

Pueden ser otros aditivos funcionales de esta composición bactericidas, fotosensibilizadores, fungicidas, inhibidores de la corrosión, agentes antigelificación, agentes de humectación, antiespumantes, látex sintéticos, colorantes o acidificantes.

- 5 Entre los aditivos clásicos, se pueden citar igualmente los promotores de adherencia tales como, por ejemplo, aquellos que comprenden al menos un organosiloxano alcoxlado, al menos un compuesto organosilícico epoxidado y al menos un quelato de metal y/o un alcóxido metálico, por ejemplo

- viniltrimetoxisilano o VTMO,

10

- glicidoxipropiltrimetoxisilano o GLYMO, y

- titanato de *terc*-butilo o TBOT.

- 15 Esta composición puede ser una solución o una emulsión. En este último caso, puede constar entonces de al menos un tensioactivo y eventualmente al menos un agente de fijación del pH tal como $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y/o $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

- 20 Otro medio de definición de la invención consiste en entenderla bajo la perspectiva del uso de al menos un catalizador A según la invención y tal como se define anteriormente para deshidrogenación-condensación entre, por una parte, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico B que tiene, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiH}$ y, por otra parte, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico C que presenta, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiOH}$.

- 25 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición siloxánica X según la invención y tal como se define anteriormente, caracterizado porque se efectúa una reacción de deshidrogenación-condensación entre dichos compuestos B y C y porque dicha deshidrogenación-condensación se inicia por el catalizador A según la invención y tal como se define anteriormente.

- 30 Son posibles dos modos de realización para la adición del catalizador de acuerdo con la invención.

Este puede añadirse a la mezcla de compuestos B y C, por ejemplo, polímeros de tipo S1, S2 o S3 con un polímero de tipo S4, o bien, de preferencia, mezclarse previamente con el compuesto C, por ejemplo el polímero de tipo S4, antes de ponerse en presencia del compuesto B, por ejemplo el polímero S1 o S2 o S3.

- 35 Cualquiera que sea la variante considerada, el catalizador puede emplearse tal cual o en solución en un disolvente.

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

- 40 La solución de catalizador puede usarse, por ejemplo, para preparar un baño con el o los monómeros, oligómeros y/o polímeros para polimerizar y/o reticular por deshidrogenación-condensación, de manera que la concentración del catalizador o catalizadores presentes esté comprendida entre 0,01 y 5 % en peso en dicho baño, y de preferencia entre 0,05 y 0,5 %.

- 45 La preparación de la composición de silicona según la invención, utilizable especialmente como base de revestimiento para la realización de recubrimientos antiadherentes de carácter hidrófugo, se efectúa con la ayuda de medios y según metodologías de mezclas bien conocidas por el especialista en la materia, se trate de composiciones con o sin disolventes o de emulsiones.

- 50 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de realización de al menos un recubrimiento antiadherente sobre un soporte, de preferencia flexible, caracterizado porque consiste esencialmente en aplicar sobre este soporte una composición siloxánica X según la invención y tal como se define anteriormente, y después dejar reticular la composición siloxánica X eventualmente después de activación térmica hasta una temperatura de 110 °C.

- 55 De acuerdo con este procedimiento, las composiciones pueden aplicarse con la ayuda de dispositivos usados en máquinas industriales de revestimiento de papel tales como un cabezal de revestimiento de cinco rodillos, sistemas de láminas de aire o de barra igualadora, sobre soportes o materiales flexibles, y después endurecerse por circulación en hornos de túnel calentados a 100-110 °C.

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

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

Los materiales o soportes así revestidos pueden ponerse en contacto posteriormente con materiales adhesivos

cualesquiera de caucho, acrílicos u otros, sensibles a la presión. El material adhesivo es entonces fácilmente desprendible de dicho soporte o material.

Los soportes flexibles recubiertos por una película de silicona antiadherente pueden ser, por ejemplo;

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

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

- o una película polimérica de tipo poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno, polietileno o poli(tereftalato de etileno).

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de realización de al menos un artículo de espuma de silicona reticulada, caracterizado porque consiste esencialmente en hacer reticular una composición tal como se define anteriormente empleando de preferencia POS A y B tales como se definen anteriormente, haciéndolo de modo que al menos una parte del hidrógeno gaseoso formado no se escape del medio de reacción.

Las composiciones según la invención son útiles en el campo de los recubrimientos antiadherentes sobre pinturas, de la encapsulación de componentes eléctricos y electrónicos, de recubrimientos para textiles, así como en el campo del enfundado de fibras ópticas.

La invención tiene igualmente como objeto cualquier recubrimiento obtenido mediante reticulación y/o polimerización de la composición siloxánica X según la invención y tal como se define anteriormente. Estos recubrimientos pueden ser de tipo barniz, recubrimiento adhesivo, recubrimiento antiadherente y/o tinta.

La invención pretende igualmente:

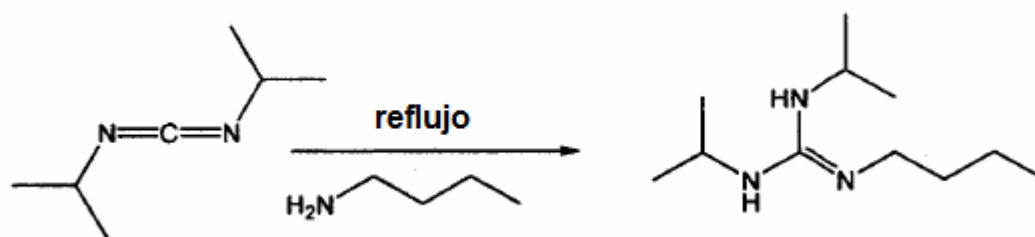
- cualquier artículo constituido por un material sólido en el que al menos una superficie está recubierta por la composición siloxánica X anteriormente indicada reticulada y/o polimerizada térmicamente;

- así como la espuma de silicona reticulada obtenida mediante reticulación de la composición siloxánica X anteriormente indicada.

Ejemplos

1) PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SEGÚN LA INVENCION

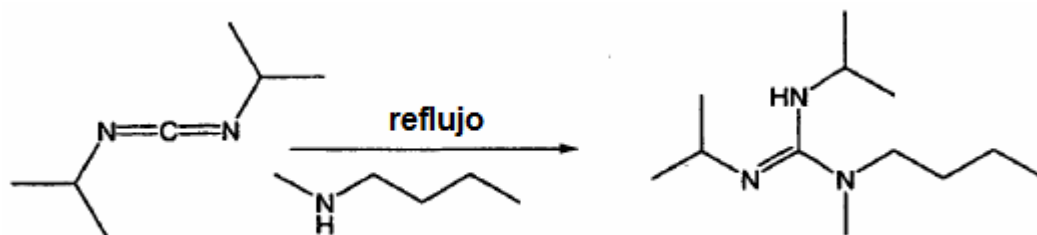
a) 1-Butil-2,3-diisopropilguanidina (A1):



Se calienta a reflujo una mezcla de 33 g de *N*-butilamina (0,45 mol) y 19 g de diisopropilcarbodiimida (0,15 mol) durante 3 h y 30 min. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5 % de la diisopropilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 2 kPa durante 2 h, dando 29 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro de baja viscosidad, correspondiente a la guanidina esperada (rendimiento 96,7 %).

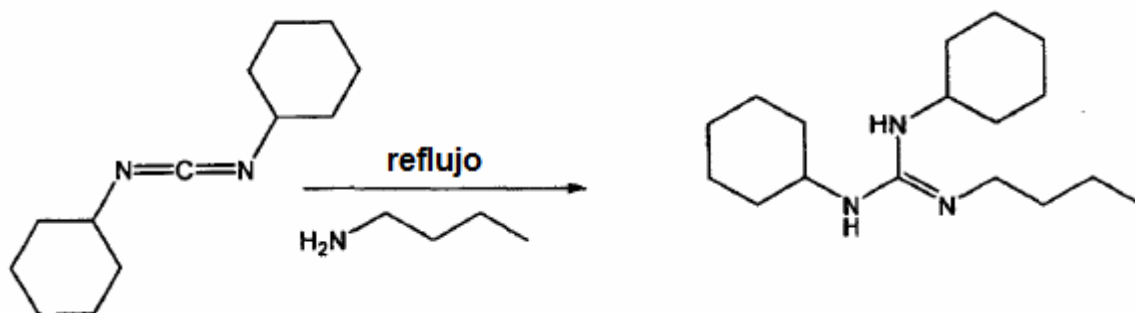
RMN ¹H/CDCl₃ (ppm): 0,93 (3H, t), 1,14 (12H, d), 1,37 (2H, sex.), 1,52 (2H, quint.), 3,01 (2H, t), 3,57 (2H, m).

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



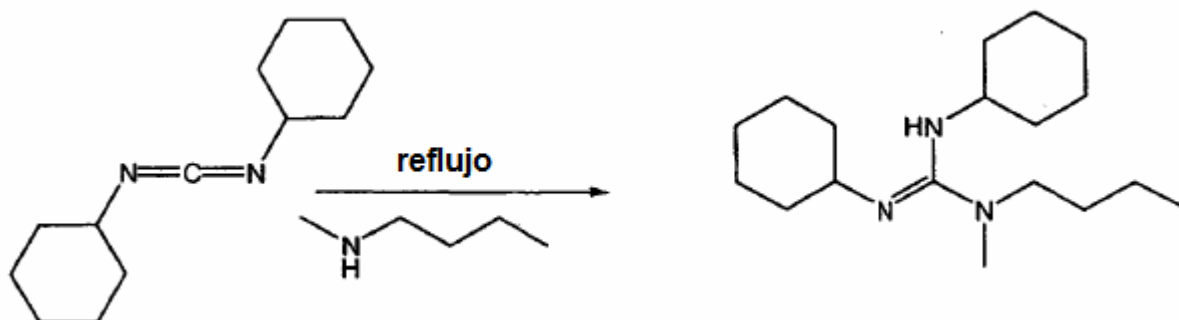
Se calienta a reflujo una mezcla de 32,68 g de *N*-butil-*N*-metilamina (0,375 mol) y 23,66 g de diisopropilcarbodiimida (0,1875 mol) durante 3 h. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5 % de la diisopropilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 0,5 kPa durante 2 h, dando 40 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro de baja viscosidad correspondiente a la guanidina esperada (rendimiento 100 %). RMN ¹H/CDCl₃ (ppm): 0,88 (3H, t), 1,06 (12H, d), 1,26 (2H, sex.), 1,46 (2H, quint.), 2,67 (3H, s), 3,05 (2H, t), 3,35 (2H, m).

10 c) 1-Butil-2,3-diciclohexilguanidina (A2) RN-CAS: 60006-40-8



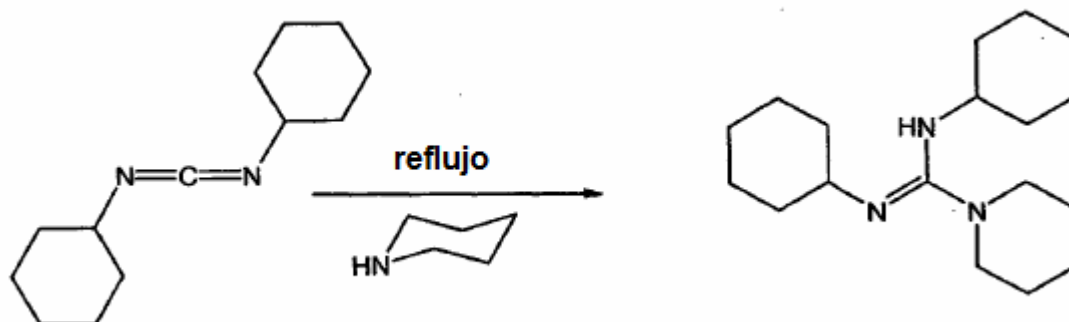
Se calienta a reflujo una mezcla de 15,69 g de *N*-butilamina (0,214 mol) y 22,13 g de diciclohexilcarbodiimida (0,107 mol) durante 2 h. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,6 % de la diciclohexilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 0,1 kPa durante 2 h, dando 29,7 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, correspondiente a la guanidina esperada (rendimiento 99 %).

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



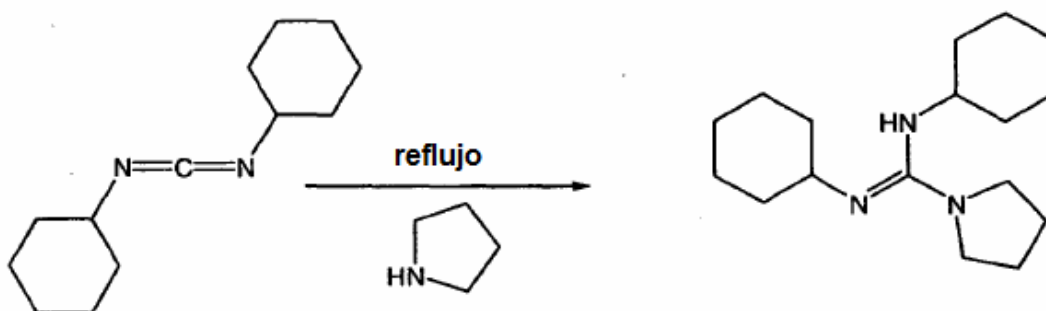
Se calienta a reflujo una mezcla de 17,78 g de *N*-butil-*N*-metilamina (0,204 mol) y 21,05 g de diciclohexilcarbodiimida (0,102 mol) durante 3 h. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,5 % de la diciclohexilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 0,1 kPa durante 2 h, dando 29,9 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, correspondiente a la guanidina esperada (rendimiento 99,7 %). RMN ¹H/CDCl₃ (ppm): 0,89 (3H, t), 1-1,4 (10H, m), 1,47 (2H, quint.), 1,5-2 (12H, varios m), 2,67 (3H, s), 2,90 (1H, m), 2,97 (1H, m), 3,06 (2H, t).

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



Se calienta a reflujo una mezcla de 11,69 g de piperidina (0,137 mol) y 14,16 g de dicitlohexilcarbodiimida (0,0686 mol) durante 3 h y 30 min. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,7 % de la dicitlohexilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 0,1 kPa durante 2 h, dando 19,9 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro muy viscoso, correspondiente a la guanidina inesperada (rendimiento 99,5 %).

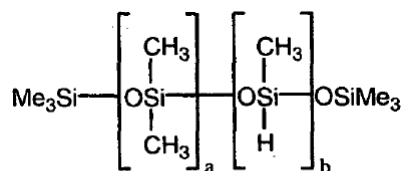
f) 1,2-Dicitlohexil-3-pirrolidilguanidina (A6) RN-CAS 60006-28-2:



Se calienta a reflujo una mezcla de 19,2 g de pirrolidina (0,27 mol) y 18,6 g de dicitlohexilcarbodiimida (0,09 mol) durante 4 h. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 99,8 % de la dicitlohexilcarbodiimida. Se concentra la mezcla final incolora a 60 °C a 0,1 kPa, dando 24,9 g de un líquido incoloro y prácticamente inodoro medianamente viscoso, correspondiente a la guanidina esperada (rendimiento 99,6 %).

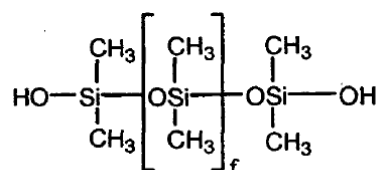
II) DEMOSTRACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LAS GUANIDINAS SEGÚN LA INVENCION

Los polímeros de poliorganosiloxanos usados son los siguientes:



S1

con $0 \leq a \leq 20$ y $30 \leq b \leq 55$



S4

con $150 \leq f \leq 250$.

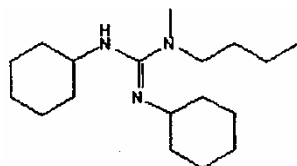
Los ensayos preliminares se realizaron con mezclas estequiométricas de aceite de polidimetilsiloxano de función $\equiv\text{SiOH}$ en el extremo de cadena lineal de fórmula S4 (2 g, viscosidad de 100 mPa.s) y un aceite de poli(dimetil)(hidrogeno)metilsiloxano de motivo $\equiv\text{SiH}$ ramificado de fórmula S1 (0,25 g), agitadas con una barra magnética y en presencia de catalizadores potenciales. Los tiempos transcurridos antes de la detención de la agitación que indican la reticulación de las mezclas se compararon con 1% en peso de catalizador.

Tabla I

Catalizadores ensayados	Tiempos de solidificación en min o s, T = 20°C
A1 (Contenido molar 0,110 mM)	1 min 25 s
A2 (contenido molar 0,079 mM)	40 s
A3 (contenido molar 0,103 mM)	8 min
A4 (contenido molar 0,075 mM)	8 min
A5 (contenido molar 0,075 mmol)	25 s

III. COMPARACIÓN ENTRE EL CATALIZADOR A4 (INVENCION) Y UN CATALIZADOR BASADO EN ESTAÑO (COMPARATIVO)

Se prepara una base de silicona a partir de una goma de polidimetilsiloxano de extremo $\equiv\text{SiOH}$ en solución al 30 % en tolueno, que se vuelve a diluir por adición de tolueno antes de mezclar los demás constituyentes (50 g en 200 g de tolueno). Se añade a continuación un aceite de poli(dimetil)(hidrogeno)(metil)siloxano con motivo $\equiv\text{SiH}$ ramificado de fórmula S1 a la base de silicona (0,8 g correspondientes a 12,6 mmol de SiH, o sea un volumen teórico de desprendimiento de hidrógeno de 280 ml en condiciones normales). A continuación, se añade un aceite de polidimetilsiloxano que contiene motivos de sililoxietildimetilamino como cocatalizador y agente de adherencia (2 g). Se añade finalmente después el catalizador. Se une la mezcla de agitación a un gasómetro con el fin de medir el volumen de hidrógeno desprendido en el transcurso de la reacción de deshidrogenación-condensación. Se ha comparado la actividad del catalizador comparativo, diacetato de tetrabutoxiestannoxano (2 g, 3 mmol) con la de la 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metilguanidina A4 para 2, 0,4 y 0,2 equivalentes molares.



A4

La tabla II a continuación indica el tiempo necesario para el desprendimiento de 100 ml de hidrógeno para cada catalizador y contenido:

Tabla II

Catalizador	Contenido (equivalente)	Duración para 100 ml
Diacetato de tetrabutoxiestannoxano (comparativo)	1 eq.	5 h + (1 h de incubación sin desprendimiento de hidrógeno)
A4 (invención)	2 eq.	35 min
	0,4 eq.	1 h 35 min
	0,2 eq.	3 h 20 min

Incluso a contenidos 5 veces menores, la guanidina tetrasustituida según la invención es más reactiva que la comparativa, al menos en velocidades iniciales.

Así, las alquilguanidinas 1,2,3-trisustituidas y 1,1,2,3-tetrasustituidas según la invención pueden reemplazar ventajosamente a los catalizadores basados en estaño tóxico (CMR2) y a los catalizadores basados en platino muy costosos en la reacción de deshidrogenación-condensación, y esto a contenidos muy bajos.

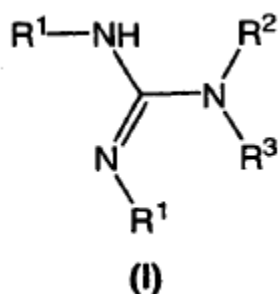
REIVINDICACIONES

1. Composición siloxánica X que no contiene catalizador metálico, polimerizable y/o reticulable por deshidrogenación-condensación, que comprende:

• al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico B que tiene, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiH}$;

• al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico C que presenta, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiOH}$;

• una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de deshidrogenación-condensación A que es un compuesto orgánico no sililado y que responde a la fórmula general (I):



en la que

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

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

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

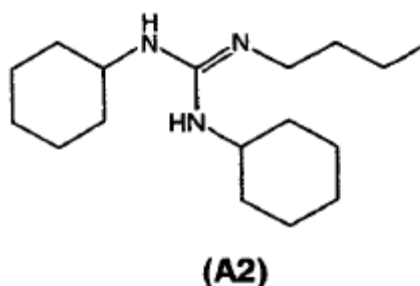
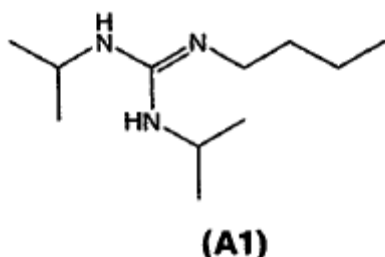
- cuando el radical R^2 no es un átomo de hidrógeno, los radicales R^2 y R^3 pueden estar ligados formando un ciclo alifático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes, y

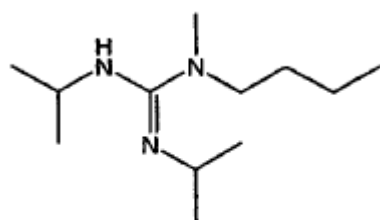
- con la condición suplementaria de que los radicales R^1 , R^2 y R^3 no comprendan un átomo de silicio;

• eventualmente al menos una resina de poliorganosiloxano D; y

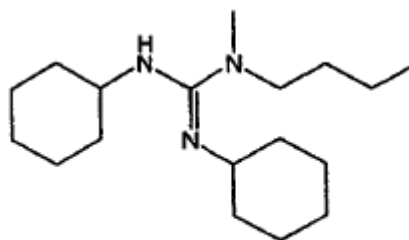
• eventualmente al menos una carga E.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el catalizador de deshidrogenación-condensación A es un compuesto orgánico no sililado elegido entre el grupo constituido por los compuestos (A1) a (A6) siguientes:

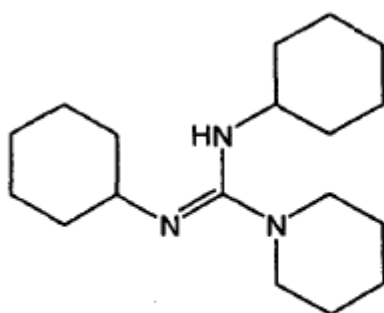




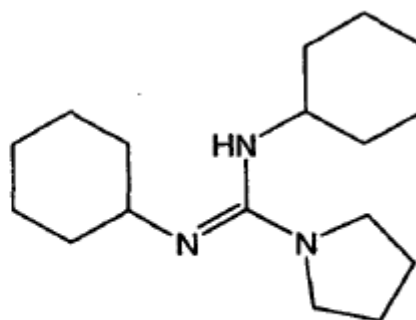
(A3)



(A4)

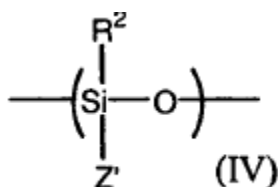


(A5)

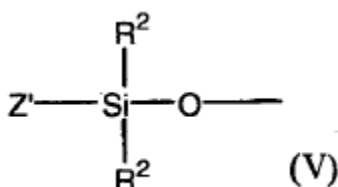


(A6)

- 5 3. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende una cantidad de catalizador A variable entre 0,01 y 3 % en peso, de preferencia entre 0,1 y 1 % en peso, con relación al peso de la materia seca en el monómero, oligómero o polímero organosiloxánico para hacer reaccionar.
- 10 4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros, oligómeros y/o polímeros organosiloxánicos C de motivos reactivos $\equiv\text{SiOH}$ poseen al menos un motivo de fórmula (IV) y están terminados con motivos de fórmula (V) o cíclicos constituidos por motivos de fórmula (IV) representada a continuación:



(IV)

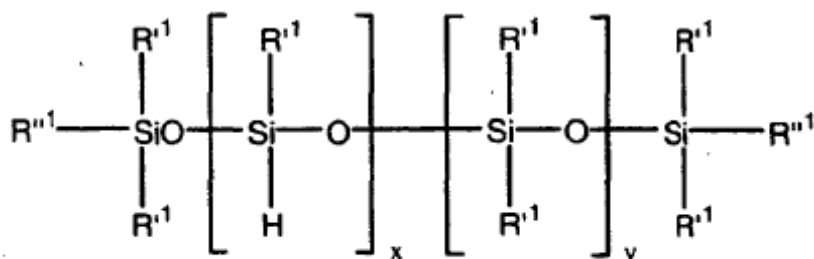


(V)

- 15 en los que:
- los símbolos R^2 , idénticos o diferentes, representan:
 - 20 • un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un halógeno, de preferencia flúor, siendo los radicales alquilo de preferencia metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,
 - un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
 - 25 • un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o
 - una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo con halógeno, alquilos y/o alcoxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, y
 - 30
 - los símbolos Z' son parecidos o diferentes y representan:
 - un agrupamiento hidroxilo, o

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

5 5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros, oligómeros o polímeros organosiloxánicos B de motivo reactivo $\equiv SiH$ responden a la fórmula general (VI):



(VI)

10 en la que:

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

- R^{n1} y R^{n1} representan independientemente entre sí:

15

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

20

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

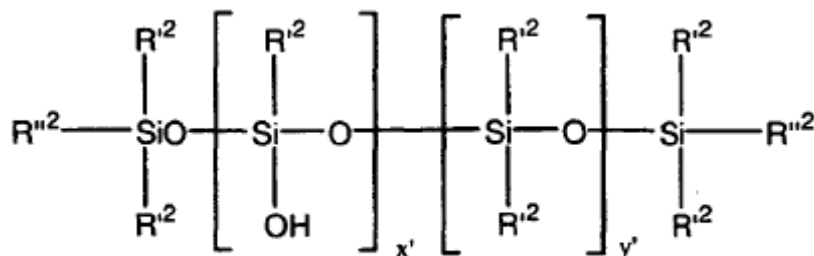
- un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, o

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

- pudiendo corresponder igualmente R^{n1} a hidrógeno, con la condición según la cual los radicales R^{n1} corresponden a hidrógeno cuando $x=0$.

30

6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros, oligómeros o polímeros organosiloxánicos C de motivo reactivo $\equiv SiH$ responden a la fórmula general (VII):



(VII)

35 en la que:

- x' e y' representan cada uno un número entero o fraccionario que varía entre 0 y 1200,

- R^{n2} y R^{n2} representan independientemente entre sí:

40

- un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al

menos un halógeno, de preferencia flúor, siendo los radicales alquilo de preferencia metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

- 5 • conteniendo un radical cicloalquilo entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
- conteniendo un radical arilo entre 6 y 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o
- una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, eventualmente sustituida en la parte arilo,
- 10 - pudiendo corresponder igualmente R^{n2} a OH, con la condición según la cual los radicales R^{n2} corresponden a OH cuando $x'=0$.
- 15 7. Uso de al menos un catalizador A tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para la deshidrogenación-condensación entre, por una parte, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico B que tiene, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiH}$ y, por otra parte, al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxánico C que presenta, por molécula, al menos un motivo reactivo $\equiv\text{SiOH}$.
- 20 8. Procedimiento para polimerizar y/o reticular una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se efectúa una reacción de deshidrogenación-condensación entre dichos compuestos B y C y porque dicha deshidrogenación-condensación se inicia por el catalizador A tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.
- 25 9. Procedimiento de realización de al menos un recubrimiento antiadherente sobre un soporte, de preferencia flexible, caracterizado porque consiste esencialmente en aplicar sobre este soporte una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y después dejar reticular la composición siloxánica X eventualmente después de activación térmica hasta una temperatura de 50°C.
- 30 10. Procedimiento de realización de al menos un artículo de espuma de silicona reticulada, caracterizado porque consiste esencialmente en hacer reticular una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, haciéndolo de modo que al menos una parte del hidrógeno gaseoso formado no escape del medio de reacción.
- 35 11. Recubrimiento obtenido mediante reticulación y/o polimerización de la composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40 12. Artículo constituido por un material sólido del que al menos una superficie está recubierta con una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, reticulada y/o polimerizada térmicamente.
- 13. Espuma de silicona reticulada obtenida mediante reticulación de una composición siloxánica X tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.