



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
04.09.91 Bulletin 91/36

⑤① Int. Cl.⁵ : **C08K 5/57, C08L 83/04,
C07F 7/22**

②① Numéro de dépôt : **88420219.3**

②② Date de dépôt : **23.06.88**

⑤④ **Catalyseur à l'étain obtenu à partir de composé Beta-Dicarbonyle et d'un sel d'étain pour composition élastomère silicone.**

③⑩ Priorité : **25.06.87 FR 8709180**

⑦③ Titulaire : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

④③ Date de publication de la demande :
25.01.89 Bulletin 89/04

⑦② Inventeur : **Letoffe, Michel**
5, avenue de Limburg
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)
Inventeur : **Millet, Claude**
14, rue Jean de la Bruyère
F-69800 Saint-Priest (FR)
Inventeur : **Serafini, Serge**
9, allée des Jardins
F-69200 Venissieux (FR)

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
04.09.91 Bulletin 91/36

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 299 883
US-A- 147 323
US-A- 4 517 337
US-A- 4 554 310

⑦④ Mandataire : **Seugnet, Jean Louis et al**
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service
Brevets Chimie Centre de Recherches des
Carrières B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex (FR)

EP 0 300 928 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

De nombreux composés de l'étain ont déjà été proposés comme catalyseur de réticulation de compositions polyorganosiloxanes et en particulier de compositions RTV (compositions vulcanisables à température ambiante) à un seul ou à deux emballages autrement dit mono ou bi-composantes.

Les composés les plus utilisés sont les carboxylates d'étain tels que le monooléate de tributylétain, l'éthyl-2 hexanoate d'étain ou les dicarboxylates de dialkylétain tels que le dilaurate de dibutylétain et le diacétate de dibutylétain (voir l'ouvrage de NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" page 337, Academic Press, 1968 — 2ème édition).

Selon le brevet US-A-3186963, on propose comme catalyseur à l'étain le produit de la réaction d'un dialkyl-dialcoxysilane sur un carboxylate d'étain.

Selon le brevet belge BE-A-842305, on propose comme catalyseur le produit de la réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un alkyltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain.

Selon le brevet US-A-3708467 on décrit un système catalytique formé d'un mélange de certains sels d'étain avec un chelate de titane spécifique, dans une composition mono-composante.

Enfin dans les brevets US-A-4517337 et US-A-4554310 on décrit l'utilisation de bis(β -dicétone) de diorganoétain pour la réticulation de compositions mono-composantes neutres (US-A-4517337 et US-A-4554310) ou pour des compositions mono- et bi-composantes (EP-A-147323).

Bien que EP-A-147323 ait permis de faire un progrès important dans la recherche d'un catalyseur à l'étain utilisable à la fois pour les compositions mono- et bi-composantes, il est apparu que les bis(β -dicétonate) de diorganoétain présentent un temps de prise à coeur un peu lent en particulier pour les compositions bi-composantes.

De façon générale pour les compositions mono-composantes se pose essentiellement le problème de la stabilité au stockage et de la conservation des propriétés physico-chimiques (extrudabilité, coulabilité, temps de prise) de la composition et conservation de ces mêmes propriétés du réticulat (propriétés mécaniques, dureté, allongement, résistance à la déchirure, adhérence, etc....).

L'homme de métier-recherche un catalyseur qui réticule très rapidement à l'humidité de l'air et en surface mais qui procure en même temps une réticulation à coeur la plus complète possible, et qui soit actif à faible dose tout en minimisant les réactions de dégradation du réticulat, inhérentes à la présence d'étain.

Pour les compositions bi-composantes il existe les mêmes problèmes que pour les compositions mono-composantes au niveau du réticulat obtenu, mais en outre le temps de mise en oeuvre, c'est-à-dire le temps pendant lequel la composition peut être utilisée après mélange sans durcir, doit être suffisamment long pour permettre son utilisation mais suffisamment court pour obtenir un objet moulé manipulable au plus tard 24 heures après sa fabrication.

Ce catalyseur doit donc permettre d'obtenir un bon compromis entre le temps d'utilisation du mélange catalysé et le temps au bout duquel l'objet moulé est manipulable. En outre le catalyseur doit conférer au mélange catalysé un temps d'étalement qui ne varie pas en fonction de la durée au stockage.

Un but de la présente invention, en vue de rationaliser la production industrielle des compositions élastomères organopolysiloxane mono-et bi-composantes est de proposer un système catalytique utilisable à la fois dans la réticulation des compositions élastomères mono- et bi-composantes.

Un autre but de la présente invention est de proposer un système catalytique du type ci-dessus qui réponde à la fois aux contraintes communes de conservation, de mise en oeuvre et de réticulation des deux types de compositions élastomères tout en répondant aux problèmes spécifiques posés par chacune d'elle sans pour cela introduire des effets secondaires néfastes au niveau de chacune d'elle.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet une composition organopolysiloxane comprenant d'une part une base silicone apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère dès la température ambiante et, d'autre part, une quantité catalytiquement efficace du produit de réaction :

— d'un sel d'étain de formule :



(1)

dans laquelle les symboles R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux organiques monovalents hydrocarbonés en C_1 - C_{18} éventuellement substitués,
— sur un composé β -dicarbone de formule :



5

symbolisé par la suite sous la formule simplifiée CH dans laquelle :

- les symboles R_3 et R_5 , identiques ou différents, sont choisis parmi des radicaux silyle $\text{Si}(\text{R}_1)_3$,
 10 — le symbole R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné éventuellement halogéné en C_1 - C_8 , ou bien R_4 forme avec R_5 un radical hydrocarboné cyclique divalent en C_5 - C_{12} éventuellement substitué par des radicaux chloro, nitro et cyano, suivant un rapport molaire (2)/(1) compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 1 et 3.

Les dérivés organiques de formule (1) préférés sont le dilaurate de di-n-butylétain, le dilaurate de di-n-octylétain, le diacétate de di-n-butylétain, le di(éthyl-2)hexanoate de di-n-butylétain, le di(éthyl-2)hexanoate de di-n-octylétain, le diversatate de di-n-octylétain.

Comme exemples concrets de produits de formule (1) utilisables comme produit de départ pour la synthèse de produit de formule (3) ci-après on peut citer :

- (CH_3COO) $_2$ Sn(CH_3) $_2$,
 20 (CH_3COO) $_2$ Sn($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}$ $_2$ Sn(CH_3) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$ $_2$ Sn(CH_3) $_2$,
 (CH_3COO) $_2$ Sn($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$ $_2$ Sn($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2$,
 25 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}$ $_2$ Sn($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$ $_2$ Sn($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}$ $_2$ Sn($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}$ $_2$ Sn(C_2H_5) $_2$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}$ Sn($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2$,
 30 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}$ $_2$ Sn($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) $_2$.

Les versatates de dialkylétain décrits dans le brevet britannique GB-A-1289900.

- (C_2H_5) $_2$ SnF $_2$,
 (tertio- C_4H_9) $_2$ SnCl $_2$,
 (iso- C_3H_7) $_2$ SnBr $_2$,
 35 ($\text{CH}_2=\text{CH}$) $_2$ SnCl $_2$,
 ($\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2$) $_2$ SnCl $_2$,
 (C_4H_9)(C_6H_5)SnCl $_2$,
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SnCl}_2$.

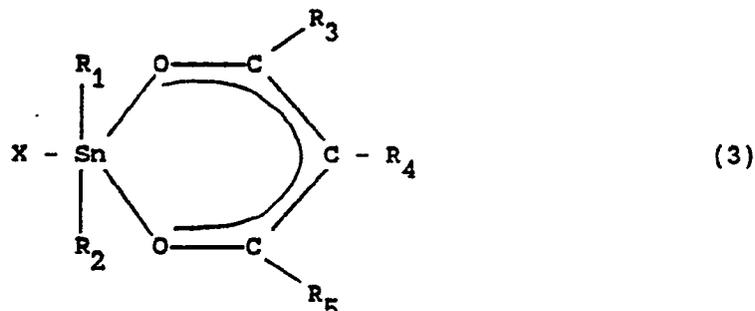
La préparation de ces dérivés organiques de l'étain est connue, elle figure en particulier dans l'ouvrage déjà
 40 cité "The Chemistry of Organotin compounds" de R.C. POLLER édité en 1970 par Academic Press, dans l'ouvrage en trois volumes "Organotin compounds", dirigé par Albert K. SAWYER et édité en 1972 par Marcel DEKKER et dans la collection d'ouvrage dirigée par a ; seyferth et R.B. KING, publiée par ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING Company, collection intitulée "Organometallic Chemistry Reviews, Annual Surveys : Silicon — Germanium — Tin — Lead".

A titre d'exemples de composé β -dicarbonyle incluant les β -dicétones et β -cétoesters de formule (2) utilisables dans le procédé selon l'invention on peut citer : l'heptanedione-2,4 ; la décanedione-2,4 ; la méthyl-2
 45 décène-2-dione-6,8 ; la méthyl-2 nonène-2 dione-6,8 ; la stéaroyl-1 octanone-2 ; le triacétylméthane ; le dioxo-7,9 décanoate d'éthyle ; la benzoylacétone ; la benzoyl-1 octanone-2 ; la diphenyl-1,4 butanedione-1,3 la stéaroylacétophénone ; la palmitoylacétophénone ; la benzoyl-1 méthyl-4 pentanone-2 ; le
 50 benzoyl-octacosanoyl-méthane ; le bis(dioxo-2,4 butyl)-1,4 benzène ; le paraméthoxybenzoyl-stéaroyl-méthane ; l'allyl-2 phényl-1 butanedione-1,3 ; le méthyl-2 acétyl-2 acétaldéhyde ; le benzoylacétaldéhyde ; l'acétoacétyl cyclohexène-3 ; le bis(dioxo-2,6 cyclohexyl)méthane ; l'acétyl-2 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène ; le palmitoyl-2 oxo-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène ; l'oxo-1 stéaroyl-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène ; l'acétyl-2 cyclohexanone-1 ; la benzoyl-2 cyclohexanone-1 ; l'acétyl-2 cyclohexanedione-1,3 ; le dibenzoylméthane ; le
 55 tribenzoylméthane ; le bis(paraméthoxybenzoyl)méthane ; la (N-phénylcarbamoyl)-1 benzoyl-1 acétone ; la (N-phénylcarbamoyl)-1 acétyl-1 acétone ; l'acétylacétate d'éthyle ; l'acétylacétone et la trifluoro-1,1,1 benzoyl-3 acétone.

Ces diverses β -dicétones de formule (2) sont préparées habituellement par des procédés connus, tels que

ceux décrits dans "ORGANIC REACTIONS" par R. ADAMS and Al. (Edition 1954, volume VIII, pages 59 et suivantes). Certaines synthèses plus spécifiques sont décrites dans "REC. TRAV. CHIM. PAYS-BAS" (1897), volume 16, pages 116 et suivantes par M.J. KRAMERS, dans "J. CHEM. SOC" (1925) volume 127, pages 2891 et suivantes par G.T. MORGAN et Al. ou dans "J. CHEM. SOC" (1941), pages 1582 et suivantes par R. ROBINSON et E. SEIJO.

On a pu mettre en évidence, conformément à la présente invention, que le mélange réactionnel obtenu conduit à la formation d'un mono-chelate d'étain de valence IV pentacoordiné de formule :



soit, sous une forme simplifiée $R_1 R_2 Sn CX$ dans laquelle : les symboles X, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 ont la même signification que ci-dessus.

Les mono-chelates de formule (3) peuvent être identifiés par les techniques analytiques de spectroscopie RMN (raisonnance magnétique nucléaire ^{119}Sn , ^{13}C et 1H) ainsi que par spectroscopie de masse et par la mesure de l'effet MOSSBAUER.

Il s'avère toutefois qu'en l'état actuel des connaissances des techniques analytiques, la méthode analytique R.M.N. ^{119}Sn , telle que décrite, en particulier dans l'article de Peter J. SMITH "CHEMICAL SHIFTS OF ^{119}Sn NUCLEI IN ORGANOTIN COMPOUNDS", page 291 et suivantes, publié dans ANNUAL REPORTS ON NMR SPECTROSCOPY, Volume 8, 1978 ACADEMIC PRESS, est une méthode qui est à elle seule suffisamment précise pour caractériser les différents composés de l'étain présents au sein d'un mélange, en particulier d'un mélange réactionnel, et pour permettre de trouver les formules chimiques de la plupart de ces composés.

Le paramètre fondamental évalué par la R.M.N. ^{119}Sn est la valeur du déplacement chimique exprimé en partie par million (ppm) relatif à une référence (généralement le tétraméthylétain).

La valeur du déplacement chimique est notamment sensible à l'électronégativité des groupements portés par l'étain et à la variation du nombre de coordinance de l'atome d'étain. Des travaux spécifiques de caractérisation de dérivés organostanniques à partir de la R.M.N. ^{119}Sn sont notamment décrites par A.G. DAVIES et P.J. SMITH, COMPREHENSIVE ORGANO-METALLIC CHEMISTRY 11 TIN, page 523 à 529 et par J. OTERA J. OF. ORGANOMET. CHEM. 221, pages 57-61 (1981).

L'analyse des mélanges réactionnels obtenus selon le procédé de la présente invention a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir le mono-chelate d'étain de formule (3) sans formation de distannoxane de formule $XR_1 R_2 SnO Sn R_1 R_2 X$; d'oxyde d'étain $R_1 R_2 SnO$ et de bischelate d'étain pentavalent hexacoordiné de formule $R_1 R_2 Sn C_2$ dans le cas où l'on utilise un rapport molaire des produits de départ de (2)/(1) compris entre environ 1 et 3. Dans ce cas, le mélange réactionnel à l'équilibre ne comporte pratiquement comme composé de l'étain, que le mono-chelate $R_1 R_2 Sn CX$ et le sel d'étain de formule (1). Dans ce cas, les teneurs en % molaire calculées en atome-gramme d'étain métal sont en principe :

$R_1 R_2 Sn CX$: 10 à 50

$R_1 R_2 Sn X_2$: 90 à 50

Dans les formules ci-dessus, les symboles R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux organiques monovalents hydrocarbonés en C_1 - C_{18} , éventuellement substitués.

Ces radicaux organiques englobent plus spécialement :

— les radicaux alkyles, halogénés ou non, en C_1 - C_{18} tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, butyle secondaire, tertibutyle, pentyle, hexyle, heptyle, éthyl-2-hexyle, octyle, décyle, dodécyle, octadécyle, chlorométhyle, dichloro-2,5 éthyle.

— les radicaux alcényles en C_2 - C_{18} , halogénés ou non, tels que les radicaux vinyle, allyle, méthallyle, butène-

ne-2 yle, pentène-2 yle, octène-3 yle, fluoro-5 pentène-2 yle, pentadécényle.

— les radicaux cycloalkyles halogénés ou non en C₄-C₁₀, tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, cyclooctyle, 3-4 dichlorocyclohexyle, 2,6 dibromocycloheptyle.

— les radicaux aryles mononucléaires, halogénés ou non, en C₆-C₁₅ tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, cumenyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle, difluorophényle, trifluorométhylphényle.

— les radicaux arylalkyles mononucléaires, halogénés ou non, en C₇-C₁₅, tels que les radicaux phényle, phényléthyle, phénylpropyle, trifluorométhylphényl-éthyle.

Les symboles R₃ et R₅, identiques ou différents, ont la même signification que R₁ et R₂ c'est-à-dire des radicaux organiques hydrocarbonés monovalents éventuellement substitués en C₁-C₁₈ et peuvent représenter en outre des atomes d'hydrogène, des radicaux cyanoalkyle ayant la partie alkyle en C₂-C₄, des radicaux alcoxy en C₁-C₅, des radicaux silyle —Si(R₁)₃.

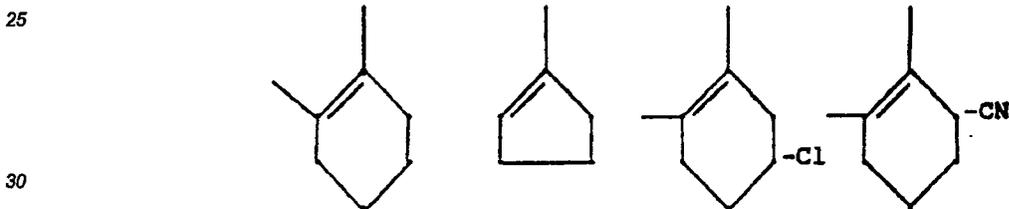
A titre illustratif de radicaux cyanoalkyles, peuvent être cités les radicaux cyanoéthyle, cyanopropyle, cyanobutyle, et de radicaux alcoxy peuvent être cités les radicaux éthoxy, propoxy.

Le symbole R₄ représente l'atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné éventuellement halogéné en C₁-C₈.

Ce radical englobe plus spécialement les radicaux alkyles, halogénés ou non, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, et les radicaux aryles mononucléaires, halogénés ou non tels que les radicaux phényle, tolyle, chlorophényle, dichlorophényle.

En outre R₄, en se couplant avec R₅, forme avec R₅ un radical hydrocarboné cyclique divalent en C₅-C₁₂, substitué ou non par des radicaux chloro, nitro, cyano.

A titre illustratif de ces cycles peuvent être cités ceux de formules :



Le symbole X est choisi parmi un atome d'halogène (chlore, brome, iode, fluor) et un radical mono-carboxylate de formule R₆ COO dans laquelle le symbole R₆ a la même signification que le symbole R₁ ci-dessus et représente de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mentions contraires, les pourcentages et parties sont en poids.

Le mono-chelate de formule (3) ou le mélange réactionnel à l'équilibre, dénommés par la suite catalyseur à l'étain selon l'invention, est stable au stockage, en récipient fermé, à la température ambiante.

Il est utilisé pour permettre ou faciliter le durcissement en élastomère silicone, dès la température ambiante, de base organopolysiloxane.

Ces bases durcissant (réticulant) par des réactions de polycondensation sont bien connues. Après avoir été catalysées le plus souvent par un dérivé métallique d'un acide carboxylique, elles sont utilisées pour la fabrication de joints, de revêtements hydrofuges, de moules, de produits d'enrobage, pour le collage et l'assemblage de matériaux les plus divers, l'enduction de fibres organiques et minérales, etc.....

Ces bases sont décrites en détail en particulier dans de nombreux brevets et elles sont disponibles dans le commerce.

Ces bases silicones peuvent être mono-composantes, c'est-à-dire conditionnées en un seul emballage, c'est-à-dire stables au stockage en l'absence d'humidité et durcissables en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par de l'eau générée au sein de la base lors de son emploi.

Ces bases mono-composantes sont généralement de trois types comme décrit plus en détail ci-dessous et sont catalysées par l'incorporation d'une quantité catalytiquement efficace de mono-chelate de formule (3) ou du mélange à l'équilibre contenant le produit de formule (3). Cette quantité catalytiquement efficace est de l'ordre de 0,0001 à 5, de préférence de 0,01 à 3 parties pour 100 parties de la base mono-composante.

En dehors des bases mono-composantes peuvent être utilisées des bases bi-composantes, c'est-à-dire conditionnées en deux emballages, qui durcissent dès l'incorporation du catalyseur à l'étain. Elles sont conditionnées en deux fractions séparées, l'une des fractions pouvant ne renfermer par exemple que le catalyseur à l'étain ou le mélange du catalyseur avec l'agent réticulant.

La quantité catalytiquement efficace de catalyseur à l'étain est de l'ordre de 0,01 à 10 parties, de préférence

de 0,1 à 5 parties pour 100 parties de la base bi-composante.

Comme déjà indiqué ci-dessus les bases silicones mono-composantes et bi-composantes durcissant (réticulant) par des réactions de polycondensation sont décrites en détail dans la littérature et sont disponibles dans le commerce.

5 Ces bases sont généralement préparées à partir des constituants suivants :

A. — 100 parties d'un polymère α - ω dihydroxypolydiorganosiloxane, de viscosité 500 à 1000000 mPa.s à 25°C formé d'une succession de motifs $(R_2)_2SiO$ où les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitués par des atomes d'halogène ou des groupes cyano.

10 B. — 0,5 à 20 parties d'un agent réticulant, choisi parmi les composés organosiliciés portant plus de deux groupes hydrolysables liés aux atomes de silicium, par molécule.

C. — 0 à 250 parties de charges minérales.

D. — 0 à 20 parties d'un agent d'adhérence.

15 Le radical R est choisi généralement parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle, phényle, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle, 80% au moins des groupes R étant méthylé.

Un premier type de formule mono-composante résulte du mélange du polymère A avec un agent réticulant B qui est un silane de formule :



25 dans laquelle R a la définition donnée ci-dessus pour le polymère A et Z est un groupe hydrolysable généralement choisi parmi les groupes amino-N substitué, amido-N substitué, aminoxy-N,N disubstitué, cétiminoxy, aldiminioxy, alcoxy, alcoxyalkylénoxy, énoxy, acyloxy, a représente 0 ou 1.

Des bases mono-composantes de ce type sont décrites en détail, en particulier dans les demandes de brevets européens EP-A-141685 et EP-A-147323, citées comme référence.

30 Les compositions les plus courantes sont celles pour lesquelles Z est un groupe acyloxy et cétiminoxy qui sont décrites plus en détail en particulier dans la demande de brevet européen EP-A-102268, citée comme référence.

Des compositions coulantes bi-composantes, pour lesquelles Z est un groupe acyloxy, et dont la réticulation est accélérée par addition d'hydroxyde alcalino-terreux ou de phosphate sont décrites dans les demandes de brevet européen EP-A-118325 et EP-A-117772, citées comme référence.

35 Suivant un deuxième type de base mono-composante on part non pas du mélange de A et B mais du produit de réaction A_1 de A sur B. En général, le groupe hydrolysable est un groupe alcoxy et la composition comporte en outre pour 100 parties de polymère fonctionnalisé A_1 , de 0 à 15 parties d'agent réticulant B.

40 La réaction de A sur B peut avoir lieu en présence de divers catalyseurs tels qu'une amine organique (brevet américain US-A-3542901), un dérivé organique du titane (brevet américain US-A-4111890), d'un carbamate (demande de brevet européen EP-A-210402) et une hydroxylamine N-N disubstituée (demande de brevet européen EP-A-70786).

45 A ces bases mono-composantes peuvent être ajoutés des agents d'adhérence (D) choisis parmi les composés organosiliciés portant à la fois, d'une part, des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux amino, uréido, isocyanate, époxy, alkényle, isocyanurate, hydantoile, guanidino et mercaptoester et, d'autre part des groupes hydrolysables, en général des groupes alcoxy liés aux atomes de silicium. Des exemples de tels agents d'adhérence sont décrits dans les brevets américains US-A-3517001, US-A-4115356, US-A-4180642, US-A-4273698, US-A-4356116 et dans les demandes de brevets européens EP-A-31996 et EP-A-74001.

50 Un troisième type de bases mono-composantes sont celles préparées par mélange de 100 parties de polymère A, de 0,5 à 20 parties d'agent réticulant B qui est un polyalcoxysilane (formule 4), Z = alcoxy ou alcoxyalkylénoxy, de 0 à 250 parties de charges minérales et de 0,5 à 15 parties d'un composé D_1 choisi parmi :

— D_{1-a} une amine organique primaire ayant un pKb en milieux aqueux inférieur à 5, un aminoorganosilane et un aminoorganopolysiloxane portant par molécule au moins un groupe organique en C_1 - C_{15} lié par une liaison Si-C à l'atome de silicium et substitué par au moins un radical amino et au moins un radical alcoxy en C_1 - C_5 ou alcoxy alkylénoxy en C_3 - C_6 .

55 — D_{1-b} un dérivé organique du titane et du zirconium porteur de groupe organoxy et/ou β -dicétonato.

Des bases mono-composantes comportant D_{1-a} sont décrites dans la demande de brevet européen EP-A-21859 et comportant D_{1-b} sont décrites dans les brevets français FR-A-2121289 et FR-A-2121631, cités

comme référence.

Les bases bi-composantes sont formées par mélange de :

a) — 100 parties de polymère (A),

b) — 1 à 20 parties d'un agent réticulant choisi parmi :

• un silane de formule (4) ci-dessus,

• les produits d'hydrolyse partielle du silane de formule (4).

c) — 0 à 150 parties de charges minérales.

d) — 0 à 20 parties d'un agent d'adhérence.

Ces compositions sont bien connues, elles sont en particulier décrites dans les demandes de brevets européens EP-A-10478, EP-A-50358, EP-A-184966 et dans les brevets américains US-A-3801572 et US-A-3888815, cités comme référence.

Comme agent d'adhérence, on peut utiliser les silanes D utilisés pour les bases mono-composantes ainsi que les silanes porteurs d'un groupe morpholino (EP-A-184966) ou d'un radical organique comportant un atome d'azote tertiaire (US-A-3801572 et US-A-3888815).

Les produits d'hydrolyse partielle des alcoxy-silanes de formule (4), appelés habituellement polysilicates d'alkyle sont des produits bien connus qui possèdent la propriété de se dissoudre dans les solvants hydrocarbonés usuels tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ; le produit le plus couramment utilisé est le polysilicate d'éthyle 40 ® ayant une teneur en silice du 40%, valeur obtenue après hydrolyse totale des radicaux éthoxy.

Pour les bases mono- et bi-composantes, on utilise comme charges minérales c) des produits très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 micromètre. Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation ; leur surface spécifique BET est généralement supérieur à 40 m²/g.

Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micromètre. Comme exemples de telles charges, on peut citer le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, le sulfate de baryum, les microbilles de verre ; leur surface spécifique est généralement inférieure à 30 m²/g.

Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolysilazanes (brevets français FR-A-1126884, FR-A-1136885, FR-A-1236505, brevet anglais GB-A-1024234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30% de leur poids de composés organosiliciques.

Les charges peuvent être constituées d'un mélange de plusieurs types de charges de granulométrie différente ; ainsi par exemple, elles peuvent être constituées de 30 à 70% de silices finement divisées de surface spécifique BET supérieure à 40 m²/g et de 70 à 30% de silices plus grossièrement divisées de surface spécifique inférieure à 30 m²/g.

Le catalyseur à l'étain selon l'invention est plus particulièrement performant pour les bases silicones mono- et bi-composantes ou l'agent réticulant (B) de formule (4) présente des radicaux Z, identiques ou différents, choisis parmi des radicaux alcoxy et alcoxyalkylénoxy de formules R₇O et R₇OTO dans lesquelles R₇ est un radical alkyle en C₁-C₄ et T représente un groupe alkylène en C₂-C₄.

En outre dans le cas où la base silicone est bi-composante on peut utiliser le produit de l'hydrolyse partielle de l'agent réticulant (B).

Outre les constituants fondamentaux des bases mono-composantes et bi-composantes, c'est-à-dire (1) les polymères diorganopolysiloxanes (A) et/ou (A₁) bloqués en fin de chaîne par un radical hydroxylé et/ou des radicaux alcoyles, (2) les agents réticulants organosiliciques (B) portant des groupes hydrolysables (3) les charges minérales et (4) les agents d'adhérence (D), d'autres ingrédients peuvent être introduits.

Parmi ces ingrédients figurent des composés organosiliciques, principalement des polymères, qui ont la faculté d'agir sur les caractéristiques physiques des compositions conformes à l'invention (formées par mélange des bases avec le catalyseur à l'étain) et/ou sur les propriétés mécaniques des élastomères silicones issus de ces compositions.

Ces composés sont bien connus, ils comprennent par exemple :

— des polymères α - ω bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes de viscosité d'au moins 10 mPa.s à 25°C dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, vinyle, phényle, de préférence au moins 80% des radicaux sont des radicaux méthyle et au plus 3 sont des radicaux vinyle ; de préférence sont utilisées des huiles α - ω bis(triméthylsiloxy)diméthylpolysiloxanes de viscosité 10 mPa.s à 25°C à 1500 mPa.s à 25°C.

— des polymères méthylpolysiloxanes ramifiés, liquides, renfermant de 0,1 à 8% de groupes hydroxyle liés aux atomes de silicium, formés de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ répartis de manière à conduire à un rapport $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, de 0,01 à 0,15 et à un rapport $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ de 0,1 à 1,5.

5 — des huiles α - ω di(hydroxy)diméthylpolysiloxanes de viscosité 10 à 300 mPa.s à 25°C et des huiles α - ω di(hydroxy)méthylphénylpolysiloxanes de viscosité 200 à 5000 mPa.s à 25°C.

— du diphénylsilanediol, du tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxanediol.

Les polymères α - ω bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes précédents peuvent être remplacés totale-
ment ou partiellement par des composés organiques inertes vis-à-vis des divers constituants des bases et mis-
cibles au moins avec les polymères diorganopolysiloxanes (A) ou (A₁). Comme exemples concrets de ces
10 composés organiques peuvent être mentionnés les huiles minérales, les coupes pétrolières et les polyalkyl-
benzènes obtenus par alkylation du benzène à l'aide d'oléfines à longue chaîne, en particulier les oléfines à
12 atomes de carbone issues de la polymérisation du propylène. Des composés organiques de ce type figurent
par exemple dans les brevets français FR-A-2392476 et FR-A-2446849.

15 Chacun des composés organosiliciques ci-avant peut être utilisé à raison de 1 à 150 parties, de préférence
3 à 75 parties, pour 100 parties de diorganopolysiloxanes (A) ou (A₁).

Des ingrédients non organosiliciques peuvent aussi être introduits, par exemple, des stabilisants thermi-
ques. Ces composés améliorent la résistance à la chaleur des élastomères silicones. Ils peuvent être choisis
parmi les sels d'acides carboxyliques, oxydes et hydroxydes de terres rares, et plus spécialement les oxydes
20 et hydroxydes cériques ainsi que parmi le bioxyde de titane de combustion et les divers oxydes de fer. On
emploie avantageusement de 0,1 à 15 parties, de préférence de 0,15 à 12 parties de stabilisants thermiques
pour 100 parties des diorganopolysiloxanes (A) ou (A₁).

Pour fabriquer les compositions conformes à l'invention, il est nécessaire dans le cas des compositions
mono-composantes d'utiliser un appareillage qui permette de mélanger intimement à l'abri de l'humidité, avec
25 et sans apport de chaleur, les divers constituants fondamentaux auxquels sont éventuellement ajoutés les adju-
vants et additifs précités.

Tous ces ingrédients peuvent être chargés dans l'appareillage selon un ordre quelconque d'introduction.
Ainsi il est possible de mélanger tout d'abord les polymères diorganopolysiloxanes (A) ou (A₁) et les charges
(C) et d'ajouter ensuite à l'empâtage obtenu les réticulants (B), les composés (D) et le catalyseur à l'étain.

30 Il est également possible de mélanger les polymères (A) ou (A₁), les réticulants (B), les composés (D) et
d'ajouter ultérieurement les charges (C) et le catalyseur à l'étain. Au cours de ces opérations, les mélanges
peuvent être chauffés à une température comprise dans l'intervalle 50-180°C sous la pression atmosphérique
ou sous une pression réduite afin de favoriser le départ de matières volatiles telles que de l'eau, des polymères
de bas poids moléculaire.

35 Les compositions ainsi préparées peuvent être utilisées telles quelles ou sous la forme de dispersion dans
des diluants organiques. Ces diluants sont, de préférence, des produits usuels commercialisés, choisis parmi:

— les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, halogénés ou non, tels que le n-hep-
tane, le n-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le toluène, le xylène, le mesitylène, le cumène,
la tétraline, la décaline, le perchloroéthylène, le trichloroéthane, le tétrachloroéthane, le chlorobenzène,
40 l'orthodichlorobenzène.

— les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone,
la cyclohexanone, l'isophorone.

— les esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthylglycol.

Les quantités de diluants introduits doivent être suffisantes pour obtenir des dispersions stables s'étalant
45 facilement sur les substrats. Ces quantités dépendent essentiellement de la nature et de la viscosité des
compositions organopolysiloxanes de départ. Elles peuvent donc varier dans de larges proportions; néan-
moins il est recommandé de fabriquer des dispersions contenant de 15 à 85% en poids de diluants.

Les compositions mono-composantes, conformes à l'invention, utilisées telles quelles, c'est-à-dire non
diluées, ou sous forme de dispersions dans des diluants, sont stables au stockage en l'absence d'eau et dur-
cissent dès la température ambiante (après départ des solvants dans le cas des dispersions) en présence d'eau
50 pour former des élastomères.

Après le dépôt des compositions telles quelles, sur des substrats solides, en atmosphère humide, on cons-
tate qu'un processus de durcissement en élastomères se met en oeuvre, il s'effectue de l'extérieur à l'intérieur
de la masse déposée. Une peau se forme d'abord en surface puis la réticulation se poursuit en profondeur.

55 La formation complète de la peau, qui se traduit par un toucher non collant de la surface, demande une
période de temps pouvant être comprise dans l'intervalle allant de 1 minute à 55 minutes; cette période dépend
du taux d'humidité relative de l'atmosphère entourant les compositions et de la faculté de réticulation de cel-
les-ci.

Par ailleurs le durcissement en profondeur des couches déposées, qui doit être suffisant pour permettre le démoulage et la manipulation des élastomères formés, nécessite une période de temps plus longue. En effet, cette période dépend non seulement des facteurs cités ci-dessus pour la formation du toucher non collant mais aussi de l'épaisseur des couches déposées, laquelle épaisseur s'échelonne généralement entre 0,5 mm et plusieurs centimètres. Cette période de temps plus longue peut se situer entre 10 minutes et 20 heures.

Les compositions mono-composantes peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointolement dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage des matériaux les plus divers (métaux, matières plastiques, caoutchoucs naturels et synthétiques, bois, carton, faïence, brique, céramique, verre, pierre, béton, éléments de maçonnerie), l'isolation de conducteurs électriques, l'enrobage de circuits électroniques, la préparation de moules servant à la fabrication d'objets en résines ou mousses synthétiques.

Les dispersions précitées de ces compositions dans les diluants sont utilisables pour l'imprégnation en couches minces de produits et articles minéraux, synthétiques, organiques, métalliques, tissés ou non-tissés, l'enduction de feuilles en métal ou en matières plastiques ou cellulosiques. Le dépôt peut avoir lieu par exemple au trempé ou par pulvérisation ; dans ce dernier cas, on se sert d'un pistolet à peintures qui permet l'obtention de revêtements homogènes d'épaisseur 5 à 300 μm . Après la projection des dispersions, les diluants s'évaporent et les compositions libérées durcissent en un film caoutchouteux.

La fabrication des compositions bi-composantes conformes à l'invention s'effectue également par mélange des divers constituants dans des appareils appropriés. Pour obtenir des compositions homogènes, il est préférable de mélanger tout d'abord les polymères (A) avec les charges (C) ; l'ensemble peut être chauffé au moins 30 minutes à une température supérieure à 80°C, de manière à parfaire le mouillage des charges par les huiles. Au mélange obtenu, porté de préférence à une température inférieure à 80°C, par exemple de l'ordre de la température ambiante, peuvent être ajoutés les autres constituants, c'est-à-dire les agents réticulants (B), le dérivé organique de l'étain et éventuellement des additifs et adjuvants divers et même de l'eau.

De telles compositions ne sont pas stables au stockage, elles doivent donc être employées rapidement par exemple dans un laps de temps de 40 minutes.

Les additifs et adjuvants divers sont les mêmes que ceux introduits dans les compositions mono-composantes. En particulier il faut mentionner de nouveau les polymères α - ω bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes de viscosité d'au moins 10 mPa.s à 25°C dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, vinyle, phényle. Généralement sont utilisées des huiles α - ω (triméthylsiloxy)diméthylpolysiloxanes de viscosité de préférence 20 mPa.s à 25°C à 1000 mPa.s à 25°C, à raison d'au plus 150 parties pour 100 parties de polymère (A).

Pour favoriser le durcissement des compositions bi-composantes, utilisées en couches épaisses, dont l'épaisseur est par exemple supérieure à 2 cm, il est recommandé d'introduire de l'eau à raison d'au plus 1 partie pour 100 parties des polymères (A).

Cet apport d'eau n'est pas nécessaire si les charges (C) en contiennent suffisamment. Pour faciliter son incorporation, l'eau est de préférence ajoutée sous forme d'une dispersion au sein d'un empâtage constitué par exemple des huiles α - ω bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes précitées et des charges (C).

Les compositions bi-composantes ne peuvent donc renfermer, pour le conditionnement et le stockage, tous les constituants fondamentaux, c'est-à-dire les polymères (A), le réticulant (B), les charges (C) et le catalyseur à l'étain (E). Sur le plan industriel, elles doivent être fabriquées sous la forme de deux composants, l'un et l'autre étant stables au stockage.

Un premier composant, stable au stockage, peut comporter par exemples les constituants (A), (B) et (C) ; il est préparé, de préférence, par introduction des agents réticulants (B) dans le mélange homogène formé par malaxage des polymères (A) avec les charges (C).

Le deuxième composant comprend alors le catalyseur à l'étain.

D'autres modalités de présentation des compositions bi-composantes peuvent être retenues ; par exemple un premier composant contenant les polymères (A) et les charges (C) et un deuxième composant contenant les agents réticulants (B) et le catalyseur à l'étain.

Il est préférable dans de nombreuses applications que les deux composants soient l'un et l'autre suffisamment fluides de manière à former aisément lors de leur mélange des compositions dont la viscosité s'échelonne par exemple de 10000 à 800000 mPa.s à 25°C.

Ces compositions qui restent suffisamment fluides pendant au moins 40 minutes, de préférence pendant au moins 80 minutes, après le mélange des deux composants, sont utilisables plus spécialement pour la fabrication de moules en élastomères silicones ; elles peuvent cependant être utilisées pour d'autres applications comme l'enrobage de matériels électroniques et l'enduction de surfaces métalliques ou de matières textiles ou cellulosiques.

Les moules fabriqués sont destinés à reproduire des pièces en matériaux cellulaires ou non, constitués de polymères organiques. Parmi ces matériaux peuvent être cités les polyuréthanes, les polyesters, les poly-

mides, le polychlorure de vinyle. Il est toutefois recommandé d'utiliser ces moules pour la reproduction de pièces en polyuréthane, étant donné qu'ils résistent bien à l'attaque des constituants des mélanges (en particulier des polyisocyanates) conduisant aux matériaux en polyuréthane.

L'introduction du catalyseur à l'étain conforme à l'invention, constitué au moins partiellement de mono-chélate d'étain permet d'atteindre des conditions de mises en oeuvre optimum pour les compositions mono- et bi-composantes. Elle permet ensuite d'obtenir des élastomères ayant des propriétés de mise en oeuvre stables dans le temps indépendantes de l'âge et des conditions de conservation des compositions.

— EXEMPLE 1 :

10

Dans un ballon tricol de 1 litre muni d'un agitateur central, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit sous atmosphère d'azote 1 mole de benzoyl-1 méthyl-4 pentanone-2 et 1 mole de di(éthyl-2 hexanoate) de di n-octylétain. On maintient l'agitation à température ambiante (20°C) pendant une heure. On analyse à l'abri de l'humidité de l'air le mélange réactionnel par RMN ¹¹⁹ Sn.

15

— EXEMPLES 2 ET 3 :

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que l'on modifie les quantités introduites. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

20

— EXEMPLE 4 :

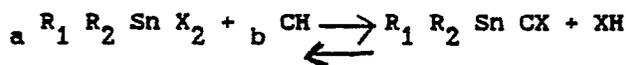
On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que l'on utilise 1 mole de dilaurate de di n-butylétain.

25

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

La réaction peut être schématisée comme suit :

30



a et b représentent les quantités molaires introduites.

35

XH1 : acide éthyl-2 hexanoïque

XH2 : acide laurique

40

Les colonnes PR1, PR2, PR3 et PR4 donnent les % molaires calculés en atome-gramme d'étain métal pour les produits présents dans le mélange réactionnel.

45

PR1 : R₁ R₂ Sn CX

PR2 : R₁ R₂ Sn X₂

PR3 : R₁ R₂ Sn C₂

PR4 : XR₁ R₂ SnO Sn R₁ R₂ X

50

55

TABLEAU 1

ex	R1 et R2	a	XH	b	PR1	PR2	PR3	PR4
1	C8H17	1	XH1	1	22,0	78,0	0	0
2	C8H17	1	XH1	1,5	22,6	77,4	0	0
3	C8H17	1	XH1	3	31,0	69,0	0	0
4	C4H9	1	XH2	2	21,0	79,0	0	0

— EXEMPLE COMPARATIF 5 ET EXEMPLES 6 A 8 :

On prépare une composition P₁ par mélange de :

- 100 parties d'une huile α - ω dihydroxydiméthylpolysiloxane de viscosité 10000 mPa.s à 25°C,
- 70 parties d'une huile α - ω bis(triméthylsiloxy)-diméthylpolysiloxane de viscosité 800 mPa.s à 25°C,
- 55 parties d'une silice de combustion de surface spécifique 300 m²/g traitée par de l'hexaméthylidisilazane,
- 50 parties de quartz broyé de diamètre particulaire moyen micromètres,
- 10 parties d'un empâtage formé de 90 parties de l'huile α - ω dihydroxydiméthylpolysiloxane, précédemment citée, de viscosité 10 000 mPa.s à 25°C, 5 parties d'une silice de combustion de surface spécifique 150 m²/g et 5 parties d'eau.

On catalyse la composition P₁ avec un système réticulant contenant les catalyseurs (C) faisant l'objet des exemples 1 à 3 et du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé, la concentration en catalyseur à l'étain (calculé en poids d'étain métal) étant maintenue constante.

On catalyse la composition P₁ en mélangeant 100 parties de cette composition avec deux parties du système réticulant constitué de 82,5 parties de silicate d'éthyle partiellement hydrolysé et de 17,5 parties de catalyseur (C). On ajoute à ces deux parties la quantité de β -dicétone CH nécessaire à l'obtention du ratio b/a visé. Ce système réticulant est utilisé tel quel, fraîchement préparé ($\Delta t = 0$) ou bien après avoir subi un vieillissement à 70°C pendant une durée Δt de 72, 168 et 336 heures.

On détermine ensuite le temps d'étalement t_e de la composition catalysée en notant la durée pendant laquelle cette composition présente un état suffisamment fluide pour s'étaler sous son propre poids et ainsi prendre la configuration du volume interne des récipients dans lesquels elle est versée.

Le test mis en oeuvre pour apprécier la faculté d'étalement est le suivant :

La composition fraîchement catalysée (15 grammes) est versée dans une capsule en aluminium, de forme cylindrique de diamètre 4 cm ; elle doit présenter, après une période d'au plus 5 minutes, une surface parfaitement horizontale.

La composition catalysée se transforme au bout de plusieurs heures à la température ambiante en un élastomère silicone ; 24 heures (1 jour) et 96 heures (4 jours) après la préparation de cette composition catalysée, on mesure la dureté Shore A de l'élastomère formé dénommées DSA1 et DSA4. Les résultats concernant les temps d'étalement (t_e) en minutes et les duretés Shore A (DSA1 et DSA4) sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après. Le catalyseur de l'exemple comparatif est le di(éthyl-2 hexanoate) de di n-octylétain.

Dans le tableau 2 ci-après C ex n indique que le catalyseur utilisé est celui obtenu à l'exemple n.

On constate que les catalyseurs selon l'invention, à la différence du catalyseur témoin, confèrent à l'élastomère silicone des duretés et des temps d'étalement satisfaisants même après vieillissement prolongé du système réticulant.

TABLEAU 2

5

10

15

EXEMPLE	5			6			7			8			
CATALYSEUR	TEMOIN			C ex 1			C ex 2			C ex 3			
	te	DSA1	DSA4										
t	0	170	16	26	115	17	26	115	16	26	85	15	27
	72	210	12	24	155	15	27	140	15	26	120	13	26
	168	290	6	23	210	12	27	190	13	26	150	10	26
	336	310	5	23	300	11	23	230	13	23	180	10	22

20

— EXEMPLE COMPARATIF 9 ET EXEMPLES 10 A 12 :

25

Ces exemples ont pour but de montrer la meilleure tenue au vieillissement naturel des élastomères obtenus à partir de composition P₁ des exemples 5 à 8, catalysées par un système réticulant contenant les catalyseurs (C) faisant l'objet des exemples 1 à 3 et du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé, la concentration en catalyseur à l'étain (calculée en poids d'étain métal) étant maintenue constante.

A 100 parties de composition P₁, on mélange 5 parties de système réticulant contenant 82,5 parties de silicate d'éthyle partiellement hydrolysé et de 17,5 parties de catalyseur (C). On ajoute à ces 5 parties la quantité de β-dicétone CH nécessaire à l'obtention du ratio b/a visé.

30

On dépose la composition catalysée sur une plaque en polyéthylène, sous la forme d'une couche de 2 mm d'épaisseur. Après une période de repos de 24 heures à l'air ambiant on démoule la pellicule d'élastomère fournie et on la laisse vieillir à une température de 20°C pendant des durées différentes (en mois).

On mesure la dureté Shore A et la résistance à la déchirure R/D (exprimée en KN/m) de la pellicule ayant subi les périodes de vieillissement précitées.

35

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après où C ex n indique que le catalyseur à l'étain utilisé est celui obtenu à l'exemple n. Le catalyseur témoin de l'exemple comparatif 9 est le bis(éthyl-2 hexanoate) de di n-octylétain.

40

45

50

55

5

TABLEAU 3

EXEMPLE	CATALYSEUR C e n n	DUREE DE VIEILLISSEMENT (EN MOIS)											
		0 MOIS		1 MOIS		3 MOIS		5 MOIS		9 MOIS		12 MOIS	
		DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D
9	TEMOIN	38	25	41	25	42	24	40	21	44	10	45	6
10	C ex 1	40	26	42	28	44	25	42	24	43	23	44	19
11	C ex 2	41	25	42	26	44	23	44	25	43	25	45	25
12	C ex 3	42	26	47	21	47	21	47	21	48	20	47	20

25

30 Du tableau 3, il apparaît que la meilleure stabilité de l'élastomère est obtenue par un catalyseur conforme à l'invention.

— EXEMPLE COMPARATIF 13 ET EXEMPLE 14 :

35

On triture dans un malaxeur :

- 100 parties d'une huile α - ω dihydroxydiméthylpolysiloxane de viscosité 70 000 mPa.s à 25°C,
- 20 parties d'une huile bis(triméthylsiloxy)-diméthylpolysiloxane de viscosité 100 mPa.s à 25°C,
- 130 parties de carbonate de calcium, de diamètre particulaire moyen 5 micromètres,
- 9 parties de silice de combustion de surface spécifique 150 m²/g.

40

Lorsque la masse est homogène, on lui ajoute la totalité la solution provenant du mélange de : - 5,5 parties de silane de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,

- 2,5 parties de silane de formule $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
- 0,040 partie du dérivé organique de l'étain, lequel est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 4 ci-dessus.

45

La composition mono-composante ainsi obtenue est conservée à l'abri de l'humidité dans des tubes étanches en aluminium (exemple 14) ; une autre composition est préparée, identique à la précédente, sauf que l'on utilise comme dérivé organique de l'étain uniquement le dilaurate de dibutylétain, la quantité utilisée est identique soit 0,040 partie (exemple comparatif 13).

50

Cette composition est également conditionnée dans des tubes étanches en aluminium. On vérifie la stabilité au stockage des deux compositions ; à cet effet, on abandonne les tubes les contenant pendant 72 heures dans une étuve portée à 100°C.

55

On laisse refroidir les tubes et étale leur contenu (ainsi que le contenu des tubes n'ayant pas été soumis à une période de chauffage, et présentant une durée de stockage de 1 mois à la température ambiante) sous forme d'une couche de 2 mm d'épaisseur, à l'air libre, sur une plaque en polytétrafluoroéthylène. La couche déposée se transforme en un film caoutchouteux ; 24 heures après le dépôt de la couche, on enlève le film d'élastomère et mesure après vieillissement de 7 jours à la température ambiante, les propriétés dynamométriques des élastomères.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après :

TABLEAU 4

Propriétés dynamométriques	EXEMPLE 14		EXEMPLE 13	
	Contenu des tubes conservés à la température ambiante	Contenu des tubes vieillies 72 heures à 100 °C	Contenu des tubes conservés à la température ambiante	Contenu des tubes vieillies 72 heures à 100 °C
Dureté Shore A	30	10	26	-
Résistance à la rupture en MPa	1,1	1,0	1,0	-
Allongement à la rupture en %	514	410	348	-

— : non mesurable.

L'examen des valeurs des propriétés dynamométriques montre clairement qu'il est avantageux pour la conservation de ces propriétés dans le temps, d'utiliser le mélange catalytique selon l'invention plutôt que le seul dilaurate de di-n-butylétain.

Revendications

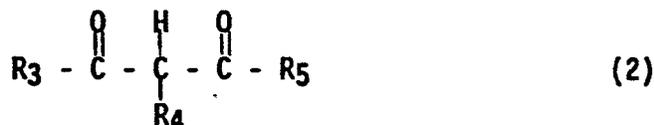
1. Composition organopolysiloxane comprenant d'une part une base silicone apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère dès la température ambiante et, d'autre part, une quantité catalytiquement efficace du produit de réaction :

— d'un sel d'étain de formule :



dans laquelle : les symboles R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux organiques monovalents hydrocarbonés en C_1 - C_{18} éventuellement halogénés, et le symbole X est choisi parmi un atome d'halogène (chlore, brome, iode, fluor) et un radical mono-carboxylate de formule R_6COO dans laquelle le symbole R_6 a la même signification que le symbole R_1 ci-dessus et représente de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} ,

— sur un composé β -dicarboxyle de formule :



dans laquelle :

— les symboles R_3 et R_5 , identiques ou différents, sont choisis parmi des radicaux R_1 et R_2 , un atome d'hydrogène, des radicaux alcoxy en C_1 - C_5 et des radicaux silyle $Si(R_1)_3$,

— le symbole R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné éventuellement halogéné en C_1 - C_8 , ou bien R_4 forme avec R_5 un radical hydrocarboné cyclique divalent en C_5 - C_{12} éventuellement subs-

titué par des radicaux chloro, nitro et cyano, suivant un rapport molaire (2)/(1) compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 1 et 3.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la base silicone comporte :

5 A. — 100 parties d'un polymère α - ω -dihydroxypolydiorganosiloxane, de viscosité 500 à 1000000 mPa.s à 25°C formé d'une succession de motifs $(R_2)_2SiO$ où les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitués par des atomes d'halogène ou des groupes cyano.

B. — 0,5 à 20 parties d'un agent réticulant, choisi parmi les composés organosiliciés portant plus de deux groupes hydrolysables liés aux atomes de silicium, par molécule.

10 C. — 0 à 250 parties de charges minérales.

D. — 0 à 20 parties d'un agent d'adhérence.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent réticulant B est un silane de formule :

15



20

dans laquelle R est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 10 atomes de carbone et Z est choisi parmi les groupes amino-N substitué, amido-N substitué, aminoxy-N,N disubstitué, cétiminoxy, alcoxy, alcoxyalkylenoxy, enoxy et acyloxy et a est 0 ou 1.

Patentansprüche

25

1. Organopolysiloxan-Zusammensetzung, enthaltend einestells eine Silikon-Grundlage, die für die Härtung durch Polykondensationsreaktion zu einem Elastomeren ab Raumtemperatur geeignet ist, und anderenteils eine katalytisch wirksame Menge des Reaktionsprodukts :

— eines Zinnsalzes der Formel

30



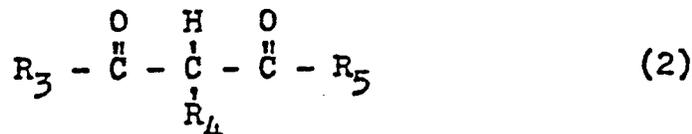
35

worin : die Symbole R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, einwertige, organische C_{1-18} -Kohlenwasserstoffreste, welche gegebenenfalls halogeniert sind, wiedergeben und das Symbol X unter einem Halogenatom (Chlor, Brom, Jod, Fluor) und einem Monocarboxylat-Rest der Formel $R_6 COO$, worin das Symbol R_6 die für das vorstehende Symbol R_1 angegebene Bedeutung besitzt und vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten C_{1-18} -Alkylrest steht, ausgewählt ist,

40

— mit einer β -Dicarbonyl-Verbindung der Formel

45



worin

50

die Symbole R_3 und R_5 , die gleich oder verschieden sind, unter den Resten R_1 und R_2 , einem Wasserstoffatom, den C_{1-5} -Alkoxyresten und den Silylresten $Si(R_1)_3$ ausgewählt sind, das Symbol R_4 für ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls halogenierten C_{1-8} -Kohlenwasserstoffrest steht, oder R_4 mit R_5 einen zweiwertigen, cyclischen C_{6-12} -Kohlenwasserstoffrest bildet, der gegebenenfalls durch Chlor, Nitro und Cyanogruppen substituiert ist, unter Einhaltung eines Molverhältnisses (2)/(1) zwischen 0,01 und 100, vorzugsweise zwischen 1 und 3.

55

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikon-Grundlage enthält :

A. — 100 Teile eines α , ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan-Polymeren mit einer Viskosität von 500 bis 1000000 mPa.s bei 25°C, gebildet aus einer Abfolge von Gruppierungen $(R_2)_2SiO$, worin die Symbole R,

die gleich oder verschieden sind, für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls durch Halogenatome oder Cyanogruppen substituiert sind,

B. — 0,5 bis 20 Teile eines Vernetzungsmittels, ausgewählt unter den Organosilicium-Verbindungen mit mehr als zwei an Siliciumatome gebundenen, hydrolysierbaren Gruppen je Molekül,

C. — 0 bis 250 Teile mineralische Füllstoffe,

D. — 0 bis 20 Teile Adhäsionsmittel.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel B ein Silan der Formel



ist, worin R für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und Z unter den N-substituierten Amino-, N-substituierten Amido-, N,N-disubstituierten Aminoxy-, Ketiminoxy-, Alkoxy-, Alkoxyalkyleoxy-, Enoxy- und Acyloxygruppen ausgewählt ist und a für 0 oder 1 steht.

Claims

1. Organopolysiloxane composition comprising, on the one hand, a silicone base capable of being cured to an elastomer by a polycondensation reaction from room temperature upwards and, on the other hand, a catalytically effective quantity of the product of reaction :

— of a tin salt of formula :



in which : the symbols R_1 and R_2 , which are identical or different, denote optionally halogenated monovalent C_1 - C_{18} hydrocarbon organic radicals and the symbol X is chosen from a halogen (chlorine, bromine, iodine or fluorine) atom and a monocarboxylate radical of formula R_6COO in which the symbol R_6 has the same meaning as the symbol R_1 above and preferably denotes a linear or branched C_1 - C_{18} alkyl radical,

— with a β -dicarbonyl compound of formula :



in which :

— the symbols R_3 and R_5 , which are identical or different, are chosen from radicals R_1 and R_2 , a hydrogen atom, C_1 - C_8 alkoxy radicals and $Si(R_1)_3$ silyl radicals, and

— the symbol R_4 denotes a hydrogen atom, an optionally halogenated C_1 - C_8 hydrocarbon radical, or else R_4 forms with R_5 a divalent C_5 - C_{12} cyclic hydrocarbon radical optionally substituted by chloro, nitro and cyano radicals, in a molar ratio (2)/(1) of between 0.01 and 100, preferably between 1 and 3.

2. Composition according to Claim 1, characterised in that the silicone base comprises :

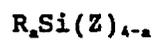
A. — 100 parts of an α,ω -dihydroxypolydiorganosiloxane polymer with a viscosity of 500 to 1,000,000 mPa s at 25°C, consisting of a succession of $(R_2)SiO$ units, where the symbols R, which are identical or different, denote hydrocarbon radicals containing from 1 to 10 carbon atoms, optionally substituted by halogen atoms or cyano groups,

B. — 0.5 to 20 parts of a crosslinking agent chosen from organosilicon compounds bearing more than two hydrolysable groups linked to the silicon atoms, per molecule,

C. — 0 to 250 parts of inorganic fillers, and

D. — 0 to 20 parts of an adhesion promoter.

3. Composition according to Claim 1 or 2, characterised in that the crosslinking agent B is a silane of formula :



(6)

5 in which R is a hydrocarbon radical containing from 1 to 10 carbon atoms and Z is chosen from N-substituted amino, N-substituted amido, N,N-disubstituted aminoxy, ketiminoxy, alkoxy, alkoxyalkylenoxy, enoxy and acyloxy groups and a is 0 or 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55