

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 557 582

②1 N° d'enregistrement national :

83 20913

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 L 83/04; C 07 F 7/22; C 08 J 3/24; C 08 K 5/54, 5/57.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 décembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Michel Eetoffe.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean-Louis Seugnet, Rhône-Poulenc Recherches.

⑤4 Composition polyorganosiloxanique durcissant en élastomère et comportant un catalyseur à l'étain chélate.

⑤7 L'invention concerne une composition polyorganosiloxanique durcissable en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comporte des polydiorganosiloxanes portant en bout de chaîne des groupes condensables ou hydrolysables, et éventuellement des composés de silicium dont chaque molécule porte au moins trois groupes condensables ou hydrolysables et une quantité catalytiquement efficace d'un chélate d'étain de valence IV.

La composition selon l'invention est utilisable pour la préparation d'élastomères de silicones vulcanisables à froid ou à température ambiante, mono ou bicomposantes.

FR 2 557 582 - A1

COMPOSITION POLYORGANOSILOXANIQUE DURCISSANT EN ELASTOMERE ET
COMPORTANT UN CATALISEUR A L'ETAIN CHELATE

La présente invention concerne une composition polyorganosiloxanique durcissant en élastomère et comportant un catalyseur à l'étain chelaté.

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

Les composés les plus utilisés sont les carboxylates d'étain tels que le monooléate de tributyltain, 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, Académic Press, 1968 - 2ème édition).

Selon le brevet US 3.186.963, on propose comme catalyseur à l'étain le produit de la réaction d'un sel d'étain, en particulier le dilaurate de dibutylétain, sur du polysilicate d'éthyle.

Selon le brevet US 3.862.919, on propose comme catalyseur à l'étain le produit de la réaction d'un dialkyldialcoxysilane sur un carboxylate d'étain.

Selon le brevet belge 842.305, on propose comme catalyseur le produit de la réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un alkyltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain.

Ces catalyseurs sont certes efficaces mais ils présentent certains inconvénients. Ainsi ce sont des produits souvent toxiques ou, dans le cas des stannosiloxanes, des produits couteux et difficiles à préparer. Par ailleurs ces produits sont parfois très actifs et ne sont donc pas utilisables ou très difficilement utilisables dans

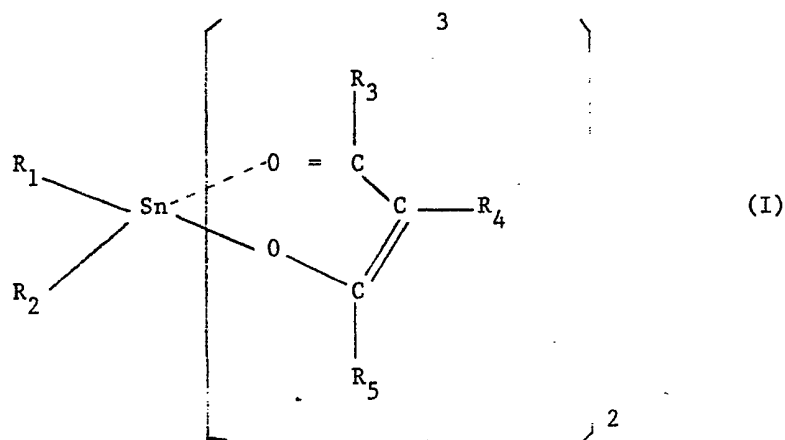
des compositions polyorganosiloxaniques monocomposantes. Les élastomères durcis présentent très souvent en outre une mauvaise tenue à la reversion.

Il existe donc un besoin de disposer d'un catalyseur à l'étain parfaitement soluble dans les polysiloxanes, peu toxique, peu couteux et facile à préparer qui soit utilisable à la fois dans des compositions polyorganosiloxaniques, durcissables en élastomères présentant une bonne tenue à la réversion, mono ou bicomposantes, c'est-à-dire un catalyseur qui soit peu actif à l'abri de l'humidité de l'air ou à température ambiante mais qui soit actif en présence d'humidité, ou par simple mélange des deux composantes.

La présente invention a pour but de proposer un tel catalyseur. Ce but est atteint conformément à la présente invention qui concerne en effet une composition polyorganosiloxanique durcissable en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comporte des polydiorganosiloxanes portant en bout de chaîne des groupes condensables ou hydrolysables, et éventuellement des composés de silicium dont chaque molécule porte au moins 3 groupes condensables ou hydrolysables et une quantité catalytiquement efficace d'un chélate d'étain de valence IV, de préférence d'un chélate d'étain de valence IV hexacoordiné.

Parmi ces chélates, on préfère plus particulièrement les chélates qui sont sans forme liquide à température et pression normales car ils sont parfaitement solubles dans les silicones.

Plus particulièrement et de préférence ce chélate répond à la formule (I) :



dans laquelle :

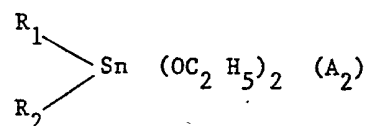
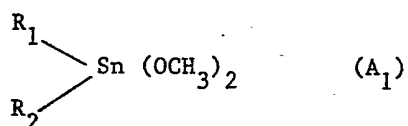
Les radicaux R_1 et R_2 identiques ou différents représentent un radical alkyle en $C_1 - C_{12}$, un radical alcoxy en $C_1 - C_{12}$, un radical alcényle en $C_1 - C_{12}$, un radical acyle en $C_1 - C_{12}$, un radical acyloxy en $C_1 - C_6$, un radical cycloalkyle éventuellement halogéné en $C_5 - C_8$, un radical aryle mononucléaire éventuellement halogéné, un radical arylalkyle mononucléaire dont la partie alkyle est en $C_1 - C_4$, R_1 et R_2 étant différents de l'atome d'hydrogène.

R_3 et R_5 identiques ou différents sont choisis parmi l'atome d'hydrogène, un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi les radicaux alkyle, halogénoalkyle, cyanatoalkyle, alcoxy, halogénoalcoxy, cyanoalcoxy, aryle mononucléaire éventuellement halogéné et arylalkyle mononucléaire éventuellement halogéné dont la partie alkyle est en $C_1 - C_4$.

R_4 est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi un radical alkyle, halogénoalkyle et aryle ou bien R_4 conjointement avec R_5 , forme un radical hydrocarboné cyclique ne contenant pas plus de 12 atomes de carbone et éventuellement substitué par des radicaux chloro, nitro et cyano.

Les chélates d'étain selon l'invention sont des produits connus dont la préparation est décrite par exemple dans le brevet US 3.055.845 qui est cité comme référence dans la présente description.

On peut ainsi préparer les catalyseurs selon l'invention, en effectuant une transestérification, avec un formateur de chélate approprié, avec dégagement de méthanol, ou d'éthanol, d'un produit de formule (A₁) ou (A₂).

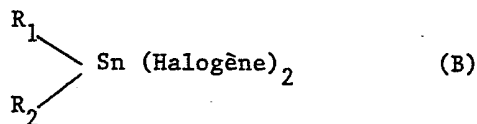


dans laquelle R₁ et R₂ ont la même signification que ci-dessus.

Les produits de formule (A₁) et leur préparation sont décrits dans le brevet US 2.727.917.

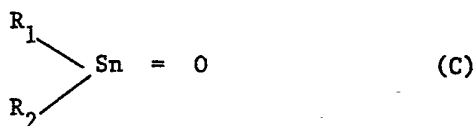
Un procédé de préparation des produits de formule (I) à partir des produits de formule (A₂) est décrit dans J. Organometal. Chem., 4 (1965) pages 237-240 cité comme référence.

Un autre procédé consiste à faire réagir un produit de formule (B)



dans laquelle R₁ et R₂ ont la même signification que ci-dessus, avec le formateur de chélate approprié et élimination de l'HCl formé.

Un autre procédé consiste à faire réagir un oxyde d'étain de formule (C) :



dans laquelle R_1 et R_2 ont la même signification que ci-dessus avec le formateur de chélate approprié et élimination de l'eau formée.

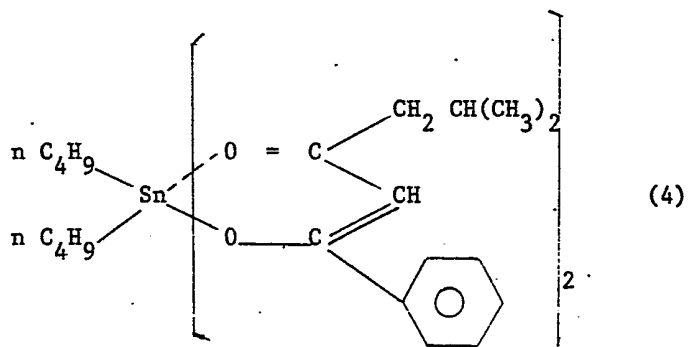
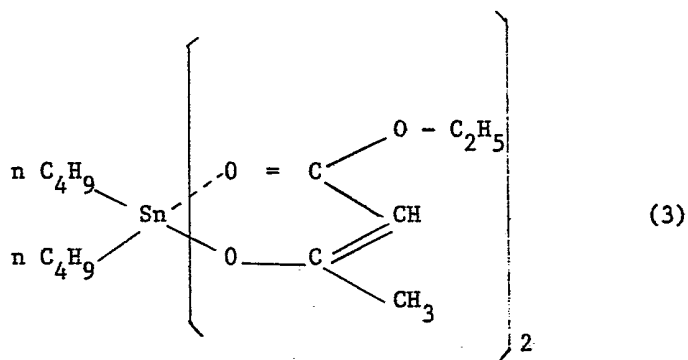
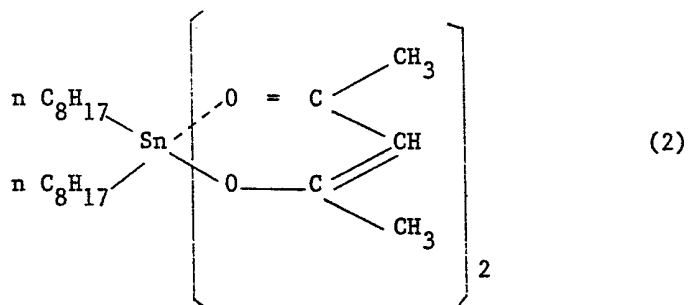
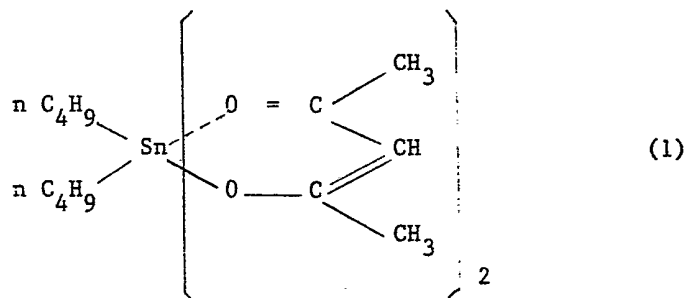
Un procédé de fabrication des produits de formule (1) à partir des produits de formule (C) est décrit dans Journal of the American Chemical Society 87:9, 5 mai 1965, pages 1909-1916 cité comme référence.

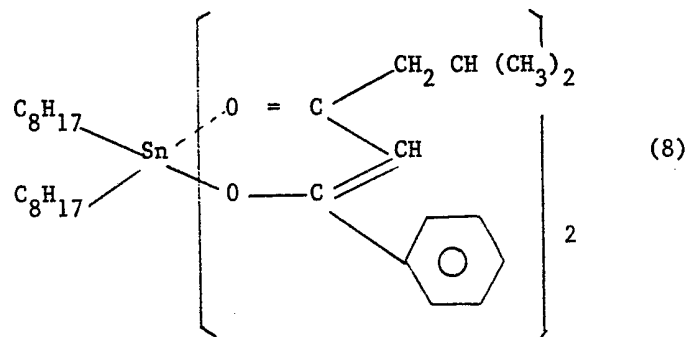
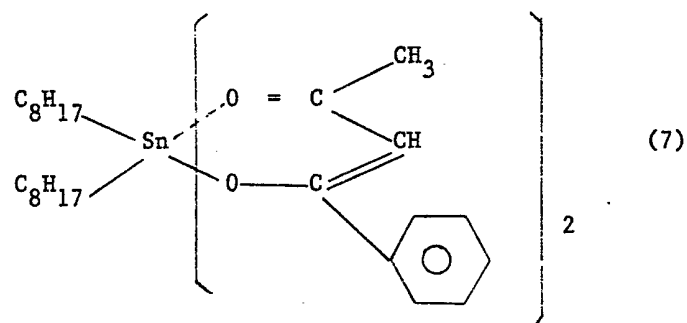
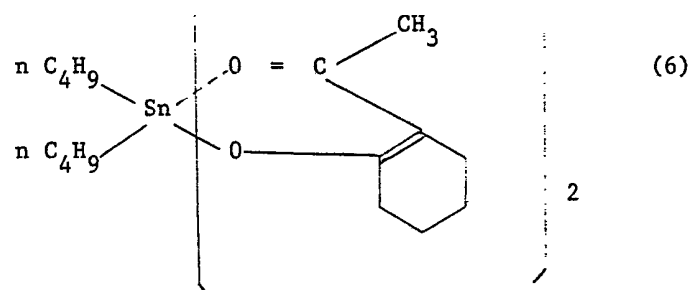
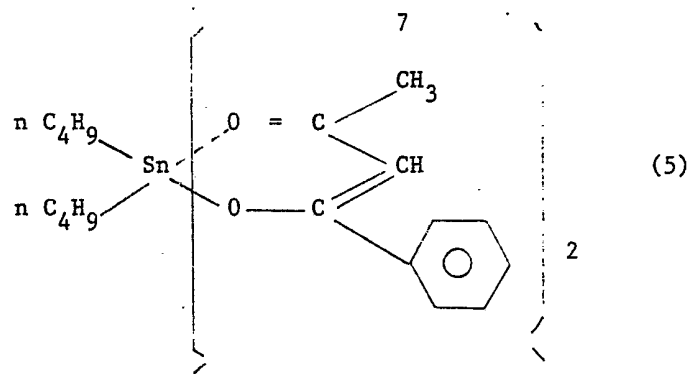
Comme radicaux R_1 , R_2 alkyle, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, hexyle, heptyle et octyle ; comme radicaux alcényles les radicaux vinyle, allyle, n-butenyle-1, n-pentenyle-2, comme radicaux alcoxy, les radicaux méthoxy et éthoxy, comme radicaux acyloxy les radicaux formyloxy, acétoxy, propionyloxy comme radical cycloalkyle éventuellement halogéné, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, 3,4-dichlorocyclohexyle et 2,6-dibromocycloheptyle, comme radical aryle mononucléaire éventuellement halogéné, les radicaux arylalkyle ou alkylaryle, les radicaux phényle, benzyle, tolyle, xyle, 2,6-dichlorophényle, 4-bromophényle, 2,5 difluorophényle, 2,5-dibromophényle et 2,4,6-trichlorophényle.

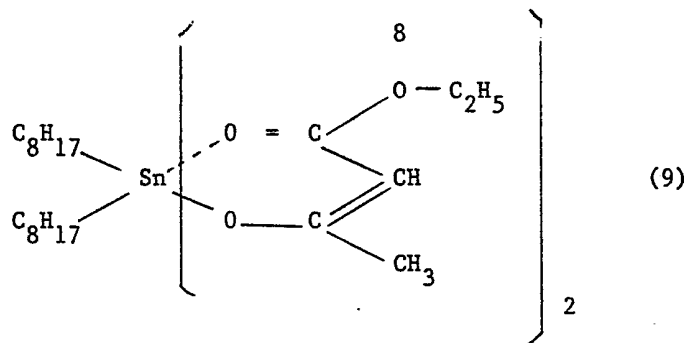
Les radicaux R_3 et R_5 alkyle, alcoxy, aryle et arylalkyle peuvent être les mêmes que R_1 et R_2 . Comme radicaux R_3 , R_5 halogénoalkyle on peut citer les radicaux chlorométhyle, trichlorométhyle, iodométhyle, fluorométhyle, trifluorométhyle, chloroéthyle, chloro-n-propyle, bromo-n-propyle, 2,4-dichlorooctyle, comme radicaux cyanoalkyle, les radicaux cyanométhyle, bétacyanoéthyle et gammacyanopropyle, comme radicaux cyanoalcoxy les radicaux cyanométhoxy, bétacyanoéthoxy et gammacyanopropoxy, comme radicaux halogénoalcoxy, les radicaux chlorométhoxy, iodoéthoxy, trichlorométhoxy, dichloroéthoxy et 2,3-dichloropentoxy.

Les radicaux R_4 alkyle et halogénoalkyle peuvent être les mêmes que les radicaux R_3 et R_5 , comme radical R_4 acyle on peut citer les radicaux formyle, acétyle et propanoyle.

Comme exemples de chélates d'étain de valence IV hexacoordiné on peut citer les produits suivants :

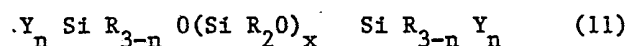






Les produits de formule (1) à (9) ci-dessus sont tous liquides et parfaitement solubles dans les compositions polysiloxaniques.

Les polydiorganosiloxanes utilisables dans les compositions selon l'invention sont plus particulièrement ceux répondant à la formule (11) :



dans laquelle :

R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, qui peuvent être polymères et/ou porteurs de substitutions, Y représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents, ou des groupes hydroxy.

n est choisi parmi 1, 2 et 3, et x est un nombre entier supérieur à 1.

La viscosité des polymères de formule (11) est comprise entre 50 et 10^6 m Pa.s. à 25°C. Comme exemple de radicaux R on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux alcényles ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que vinyle, allyle, éthylallyle et butadiényle, des radicaux aryles mononucléaires tels que les radicaux phényle, benzyle et tolyle. Comme exemples de radicaux R substitués on peut citer les radicaux trifluoro -3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

Comme exemple de radicaux R polymères éventuellement substitués, on peut citer des polymères ou copolymères liés au silicium par une liaison Si-C, dérivant d'au moins un monomère polymérisable par la présence d'une insaturation éthylénique comme le styrène, l'acétate de vinyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle et l'acrylonitrile.

Dans les produits de formule (11) généralement utilisés industriellement, au moins 60 % des radicaux R sont des radicaux méthyle, les autres radicaux étant généralement des radicaux phényle et/ou vinyle.

Comme exemple de groupes Y hydrolysables on peut citer les groupes amino, acylamino, aminoxy, cétiminoxy, iminoxy, alcoxy, alcoxy-alkylène-oxy, acyloxy et phosphato.

Comme exemple de groupes Y amino, on peut citer les groupes n-butylamino, sec-butylamino et cyclohexylamino, de groupes acylamino, on peut citer le groupe benzoyl-amino, de groupes aminoxy les groupes diméthylaminoxy, diéthylaminoxy, dioctylaminoxy et diphenylaminoxy, comme groupes Y iminoxy et cétiminoxy, l'acétophénone-oxime, l'acétoène-oxime, la benzophénone-oxime, la méthyl-éthyl cétoxime, la diisopropylcétoxime et la chlorocyclo-hexanone-oxime.

Comme groupes Y alcoxy on peut citer les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy et octyloxy, comme groupe Y alcoxy-alkylène-oxy on peut citer le groupe méthoxy-éthylène-oxy.

Comme groupes Y acyloxy, on peut citer les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes formyloxy, acétoxy et propionyloxy.

Comme groupes Y phosphato on peut citer les groupes phosphate de diméthyle, phosphate de diéthyle et phosphate de dibutyle.

Comme groupes Y condensables on peut citer les atomes d'hydrogène et les atomes d'halogène de préférence le chlore.

Quand dans la formule (11) ci-dessus les groupes Y sont des groupes hydroxy, n est alors égal à 1, il est nécessaire, pour préparer des élastomères polyorganosiloxaniques à partir des polymères de formule (11) ci-dessus ayant dans leurs motifs terminaux des groupes condensables ou hydrolysables, d'utiliser, en plus des catalyseurs de condensation, des agents réticulants de formule générale (111) :



dans laquelle R a les significations données plus haut pour la formule (11) et Y' représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents.

a est égal à 3 ou 4.

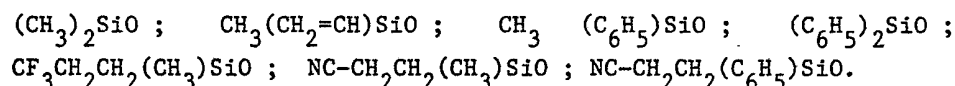
Les exemples donnés pour les groupes Y sont applicables aux groupes Y'.

Les polydiorganosiloxanes alpha-oméga dihydroxylés de formule (II) sont généralement des huiles dont la viscosité varie de 500 mPa.s. à 25° C à 500 000 mPa.s. à 25° C, de préférence 800 mPa.s. à 400 000 à 25° C, ce sont des polymères linéaires constitués essentiellement de motifs diorganosiloxyles de formule (R_2SiO) . Toutefois la présence d'autres motifs, présents généralement à titre d'impuretés, tels que $R SiO_{3/2}$, $R SiO_{1/2}$ et $SiO_{4/2}$ n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 1 % par rapport au nombre de motifs diorganosiloxyles.

Les radicaux organiques, liés aux atomes de silicium des huiles de base, représentés par le symbole R, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, le radical vinyle, le radical phényle, le radical trifluoro-3,3,3 propyle, le radical bétacyanoéthyle.

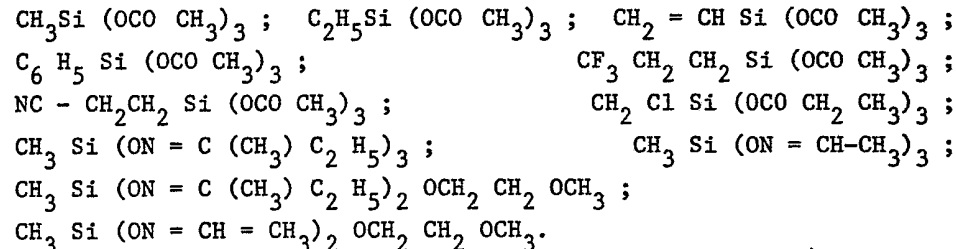
Au moins 60 % de l'ensemble des radicaux R sont des radicaux méthyle, au plus 1 % sont des radicaux vinyle.

A titre illustratif de motifs représentés par la formule R_2SiO peuvent être cités ceux de formules :



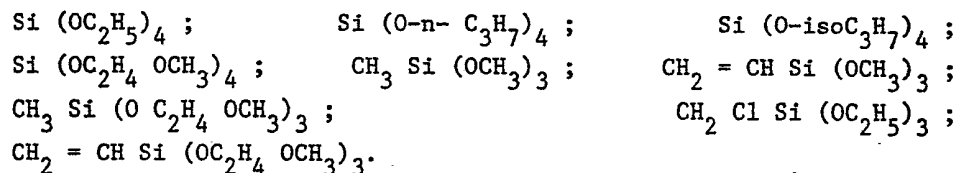
Ces huiles de base sont, dans leur grande majorité, commercialisées par les fabricants de silicones. D'autre part leurs techniques de fabrication sont bien connues, on les trouve décrites par exemple dans les brevets français 1 134 005, 1 198 749, 1 226 745.

Comme exemple de silanes monomères de formule (III) on peut citer plus particulièrement les polyacyloxysilanes, les polyalcoxy-silanes, les polycétiminoxysilanes et les polyiminoxysilanes et en particulier les silanes suivants :



Les silanes ci-dessus associés à des polydiorganosiloxanes alpha-oméga dihydroxylés de formule (II) peuvent être utilisés en compositions monocomposantes stables à l'abri de l'air.

Comme exemples de silane monomère de formule (III) qui, associés à des polydiorganosiloxanes alpha-oméga dihydroxylés de formule (II), peuvent être utilisés avantageusement en compositions bi-composantes, on peut citer les polyalcoxy-silanes et en particulier ceux de formule :



A tout ou partie des silanes monomères ci-dessus on peut substituer des polyalcoxypolysiloxanes dont chaque molécule compte au moins deux, de préférence trois groupes y' et/ou au moins deux, de préférence trois atomes Y', les autres valences du silicium sont satisfaites par des liaisons siloxaniques SiO- et SiR. Comme exemples d'agents réticulants polymères on peut citer le polysilicate d'éthyle.

Les compositions bi-composantes ci-dessus comportant un catalyseur selon l'invention ont des propriétés particulièrement avantageuses notamment en ce qui concerne le temps de prise et la tenue à la réversion.

On utilise généralement de 0,1 à 20 parties en poids d'agent réticulant de formule (111) pour 100 parties en poids de polymère de formule (11).

Les compositions polyorganosiloxaniques durcissables en élastomère du type décrit ci-dessus comportent de 0,001 à 10 parties en poids de préférence de 0,05 à 3 parties en poids, de chélate d'étain de valence IV de préférence hexacoordiné pour 100 parties en poids de polysiloxane de formule (11).

La teneur en catalyseur à l'étain des compositions monocomposantes est généralement beaucoup plus faible que celle utilisée dans les compositions bicomposantes et est généralement comprise entre 0,001 et 0,05 parties en poids pour 100 parties en poids de polysiloxane de formule (11).

Les agents réticulants de formule (111), qu'ils soient utilisables pour la préparation des compositions monocomposantes ou bicompo-

santes, sont des produits accessibles sur le marché des silicones de plus leur emploi dans les compositions durcissant dès la température ambiante est connu, il figure notamment dans les brevets français 1.126.411, 1.179.969, 1.189.216, 1.198.749, 1.248.826, 1.314.649, 1.423.477, 1.432.799 et 2.067.636.

Les compositions polydiorganosiloxanes durcissables en élastomère peuvent contenir en outre des produits couramment utilisés pour améliorer ou modifier, dans le sens recherché, les propriétés notamment mécaniques des élastomères. On peut citer, comme exemples de tels produits, des charges renforçantes et semi-renforçantes et non renforçantes telles que les silices de combustion, les silices de précipitation, les oxydes de titane et d'aluminium de combustion, les noirs de carbone, du quartz broyé, des silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de magnésium et d'aluminium. On peut également citer des pigments, des colorants, des inhibiteurs de corrosion, des promoteurs d'adhérence, des plastifiants et des solvants.

Les compositions selon l'invention sont utilisables par simple mélange de leurs constituants, éventuellement on peut introduire ultérieurement de l'eau. Ces compositions sont utilisables par exemple pour la coulée d'éléments électriques et électroniques ou de moteurs, pour la fabrication de pièces moulées, pour la prise d'empreintes en particulier dentaires, pour des revêtements, pour des isolations et pour toutes les autres applications pour lesquelles on utilise ce type de compositions durcissables en élastomères.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif nullement limitatif. Sauf indications contraires, dans ce qui suit les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1 :

Synthèse du bis (acétylacétonate) de dibutylétain (formule (1) ci-dessus).

On fait réagir 41g (0,16 mole) d'oxyde de dibutylétain répondant à la formule (C) ci-dessus sur 130ml (1,27 mole) d'acétylacétone dans un ballon tricol par chauffage au reflux pendant 7 heures, la température du ballon étant maintenue à 110° C. On place ensuite le ballon sous léger vide (15 - 20mm Hg) pour éliminer l'excès d'acétylacétone. Le produit de formule (1) se présente alors dans le ballon sous la forme d'un liquide jaune pâle. Les spectres infra rouge et RMN confirment la structure théorique de la molécule.

Exemple 2 :

Synthèse du bis (éthylacétoacétate) de dibutylétain (formule (3) ci-dessus).

On coule à température ambiante 27,3g, soit 0,21 mole, d'acétylacétate d'éthyle sur 29,4g, soit 0,1 mole, de dibutyldiméthoxyétain répondant à la formule (A₁) ci-dessus. On agite le mélange réactionnel pendant 30mn sous un vide d'environ 15 à 20mm de Hg tout en portant la température jusqu'à 70° C. On obtient le produit de formule (3) sous la forme d'un liquide jaune pâle légèrement visqueux. Les spectres infra rouge et RMN confirment la structure théorique de la molécule.

En reprenant le mode opératoire de l'exemple 1 ou 2 mais en choisissant les produits de départ on peut synthétiser sans difficulté les produits de formule (2) et (4) à (9) indiqués ci-dessus. Les spectres infra rouge et RMN confirment la structure théorique des différentes molécules.

Exemple 3

On prépare une composition polysiloxanique A par mélange de :

300 parties d' huile alpha-oméga-dihydroxypolydiméthylsiloxanique de viscosité 60 000 mPa.s. à 25°C.

300 parties d'huile diméthylsiloxanique bloquée à chaque extrémité par un motif triméthylsilyle de viscosité 20 mPa.s. à 25°C.

390 parties de quartz broyé de granulométrie comprise entre 0,5 et 10 microns et 400 ppm d'eau.

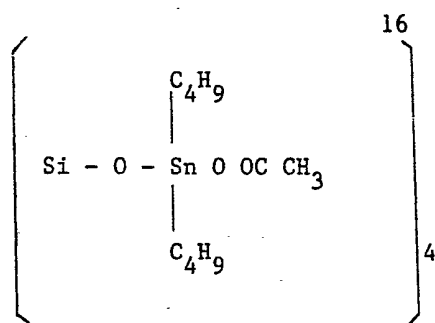
A 100g de composition A on ajoute 0,8g de polysilicate d'éthyle comme agent réticulant et 0,0165, 0,025, ou 0,0377g d'étain métal introduit sous forme de bis (acétylacétonate) de dibutylétain.

On coule les compositions obtenues dans une capsule cylindrique de un centimètre de hauteur et dont le diamètre d'une section droite est de un centimètre et on mesure le temps de prise des deux éprouvettes, ainsi que la dureté Shore A (norme ASTM D 2240) initiale à température ambiante et au bout de plusieurs jours en maintenant l'éprouvette à 120°C pour apprécier la tenue à la réversion. Cette dureté est mesurée en surface et sur le fond de l'éprouvette.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I ci-après.

Exemples comparatifs 4 et 5

On procède de la même façon que dans l'exemple 3 sauf que l'on remplace le catalyseur de l'invention par un catalyseur connu à savoir pour l'exemple 4 par du dilaurate de dibutylétain et pour l'exemple 5 par un stannosiloxane de formule :



décrit dans le brevet belge 842.305.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I ci-après.

De ce tableau il apparaît que, pour des quantités d'étain métal comparables, le catalyseur selon l'invention présente un temps de prise plus rapide et une bien meilleure tenue à la réversion.

		: Sn métal en :	Dureté Shore A					
Catalyseur à l'étain	: g pour 100g de A	temps de prise	initiale	5 jours : à 120°C	10 jours : à 120°C	20 jours : à 120°C	40 jours : à 120°C	80 jours : à 120°C
(Acétylacétone : (de dibutylétain :	0,0377	25 mn	Surface : 18 :	17 :	17 :	15 :	16 :	5
"	0,025	25 mn	Fond : 18 :	18 :	18 :	15 :	15 :	5
"	0,0165	2 h 20 mn	Surface : 14 :	15 :	15 :	14 :	16 :	16
			Fond : 15 :	15 :	15 :	15 :	17 :	17
(dilaureate de (dibutylétain :	0,0377	2 h 25 mn	Surface : 18 :	9 :	6 :	2 :	0 :	0
"	0,025	3 h	Fond : 18 :	9 :	6 :	2 :	0 :	0
			Surface : 17 :	11 :	6 :	3 :	:	:
			Fond : 16 :	10 :	7 :	3 :	:	:
(Si(Bu O-SnOOC CH ₃ Bu) ₄)	0,0207	2 h 40 mn	Surface : 16 :	16 :	15 :	13 :	8 :	5
			Fond : 16 :	15 :	15 :	12 :	7 :	3
(bis(diméthyl- (2,2 octoate) de: (dibutylétain :	0,025	7 h	Surface : 16 :	14 :	10 :	4 :	:	:
			Fond : 15 :	14 :	13 :	4 :	:	:

Exemple 6 à 11 :

On procède de la même façon que dans l'exemple 3 sauf que l'on remplace le catalyseur de formule (1) utilisé dans l'exemple 3 respectivement pour les catalyseurs de formule (3), (4), (5), (7), (8) et (9) préparés conformément aux procédés décrits dans les exemples 1 et 2 ci-dessus.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

T A B L E A U I I
=====

		Sn métal en :		Dureté Shore A	
Exemple : Catalyseur à :		g pour 100g :		temps de prise :	
l'étain :		de A :		initiale :	
				5 jours : 10 jours : 20 jours : 40 jours à :	
				à 120°C : à 120°C : à 120°C : 120°C :	
6	Formule (3)	0,025	1 h 30 mn	Surface : 12 :	13 : 14 : 15 :
				Fond : 14 :	13 : 14 : 15 :
7	Formule (4)	0,025	55 mn	Surface : 16 :	16 : 15 : 16 :
				Fond : 16 :	16 : 15 : 16 :
8	Formule (5)	0,025	1 h 05 mn	Surface : 14 :	13 : 14 : 13 :
				Fond : 14 :	14 : 15 : 13 :
9	Formule (7)	0,025	1 h 30 mn	Surface : 13 :	13 : 14 : 13 :
				Fond : 14 :	13 : 14 : 13 :
10	Formule (8)	0,025	1 h 35 mn	Surface : 12 :	13 : 13 : 11 :
				Fond : 14 :	14 : 14 : 13 :
11	Formule (9)	0,025	1 h 20 mn	Surface : 13 :	12 : 13 : 13 :
				Fond : 13 :	13 : 15 : 14 :

Exemple 12 :

On procède de la même façon qu'à l'exemple 3 sauf qu'à 100 g de composition A on ajoute 1 g de silicate d'éthyle de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et 0,05 g (poids de chélate) de bis (acétylécétonate) de dibutylétain.

Le produit obtenu présente un temps de prise de 15 mn et une plaque de 2 mm d'épaisseur fabriquée par moulage est démoulable en 30 mn.

Au bout de 5 jours on prélève sur des plaques des éprouvettes normalisées et on mesure les propriétés suivantes :

- dureté Shore A selon la norme ASTM D 2240,
- résistance à la rupture (R/R) selon la norme AFNOR T 46002 correspondant à la norme ASTM D 412,
- allongement à la rupture (A/R) en % selon la norme AFNOR T 46002.

On trouve pour l'élastomère les propriétés suivantes :

Dureté Shore A : 15
Résistance à la rupture (R/R) : 1,35 MPa (mégapascals)
allongement à la rupture (A/R) : 250 %

Exemple 13 :

Elaboration d'un élastomère vulcanisable à froid monocomposant.

On prépare un empâtage de la manière suivante :

On introduit dans un malaxeur :

- . 100 parties d'une huile alpha, oméga-dihydroxydiméthylpolysiloxanique de viscosité 80 000 mPa.s à 25°C,

- . 16 parties d'une huile méthylpolysiloxanique de viscosité 60 mPa.s à 25°C, ayant 0,9 % de groupes hydroxyles liés aux atomes de silicium, constituée de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ et $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ réparties de manière à conduire à un rapport $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ de 0,04 et à un rapport $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ de 0,4,
- . 14 parties d'une silice de combustion de surface spécifique 200 m²/g traitée par de l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

L'ensemble est brassé à 150°C pendant 2 heures ; au cours de cette opération un courant d'azote anhydre balaie l'atmosphère du malaxeur.

A partir de cet empâtage on réalise 2 compositions distinctes A) et B) :

Composition A :

A 100 parties de l'empâtage refroidi à 60°C environ, on ajoute 5 parties de méthyltriacétoxysilane et 0,015 parties sous (forme de chélate) de bis (acétylacétionate) de dibutylétain.

L'ensemble est agité pendant 1 heure, puis placé à l'abri de l'humidité de l'air dans des tubes étanches.

L'élastomène obtenu a les propriétés suivantes :

- temps non collant (durée d'obtention d'un toucher non collant) : 10 mn.

après 5 jours :

- résistance à la rupture : 2,7 MPa
- allongement à la rupture : 620 %
- Dureté Shore A : 17

Composition B :

A 100 parties de l'empâtage refroidi à 60°C environ, on ajoute 8 parties du réticulant de formule : $\text{CH}_3 \text{ Si (ON} = \text{C (CH}_3\text{) C}_2\text{H}_5\text{)}_3$ et 0,1 partie (sous forme de chélate) de bis (acétylacétonate) de dibutylétain.

L'ensemble est agité pendant 1 heure puis placé à l'abri de l'humidité de l'air dans des tubes étanches.

L'élastomère obtenu a les propriétés initiales suivantes :

- temps non collant : 40 mn

Après 5 jours :

- Dureté Shore A : 18
- Résistance à la rupture : 2,1 MPa
- Allongement à la rupture : 682 %.

Test de vieillissement accéléré :

De la composition B est placée dans des tubes étanches à l'humidité de l'air, un tube est conservé 72 heures à 100°C. Dans tous les cas la composition sort facilement du tube ou elle avait été introduite et elle réticule lorsqu'on la met en présence de l'humidité atmosphérique. A partir de cette composition on réalise des plaques pour faire des éprouvettes.

Après 5 jours les propriétés de l'élastomère obtenu à partir de la composition vieillie de façon accélérée sont les suivantes :

- Dureté Shore A : 16
- Résistance à la rupture : 1,6 MPa
- Allongement à la rupture : 630 %.

Ce test montre que la composition soumise à un vieillissement accéléré présentent des propriétés mécaniques pratiquement analogues.

Exemple 14 :

Elaboration d'un élastomère vulcanisable à froid monocomposant neutre.

On traite, conformément au procédé décrit dans le brevet français 2 508 467, 100 parties d'une huile alpha, oméga-dihydroxypolydiméthylsiloxane de viscosité 150 000 mPa.s à 25°C, par 8 parties d'un réticulant de formule $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ en présence de 0,15 parties de diméthylhydroxylamine.

On ajoute ensuite 9 parties de silice de combustion de surface spécifique $300\text{m}^2/\text{g}$ traitée par de l'octaméthylcyclotetrasiloxane et 0,5 g (sous forme de chélate) de bis (acétylacétonate) de dibutylétain.

On conserve les compositions dans des tubes étanches.

L'élastomère obtenu à partir de ces compositions a les propriétés initiales suivantes :

- temps non collant : 60 mn

Après 5 jours :

- Résistance à la rupture : 0,9 MPa
- Allongement à la rupture : 385 %.

Test de vieillissement

La composition obtenue est mise dans des tubes étanches, l'un des tubes est porté à 100°C pendant 48 heures. Dans tous les cas, la composition sort facilement du tube ou elle avait été introduite et

elle réticule lorsqu'on la met en présence de l'humidité atmosphérique.

A partir de cette composition on réalise des plaques pour faire des éprouvettes.

Après 5 jours les propriétés de l'élastomère obtenue à partir de la composition vieillie de façon accélérée sont les suivantes :

- Résistance à la rupture : 1,1 MPa
- Allongement à la rupture : 370 %/

Ce test démontre que la composition soumise à un vieillissement accéléré à 100°C ne présente pas d'altération notables de ses propriétés mécaniques.

Exemple 15 :

On refait exactement le mode opératoire de l'exemple 14, sauf que l'on utilise comme huile alpha, oméga-dihydroxy-polydiméthylsiloxane, une huile de viscosité de 20 000 mPa.s à 25°C et un réticulant de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$.

Le temps non collant (t) et les propriétés mécaniques initiales et celles obtenues au test de vieillissement accéléré sont rassemblés au tableau III ci-après (R/R = résistance à la rupture, A/R = allongement à la rupture).

Exemple 16 :

On refait exactement le mode opératoire de l'exemple 14 sauf que l'on utilise comme huile alpha, oméga-dihydroxy-polydiméthylsiloxane, une huile de viscosité de 20 000 mPa.s à 25°C, tout en utilisant le même réticulant qu'à l'exemple 14.

Les propriétés obtenues sont rassemblées au tableau III ci-après.

T A B L E A U III

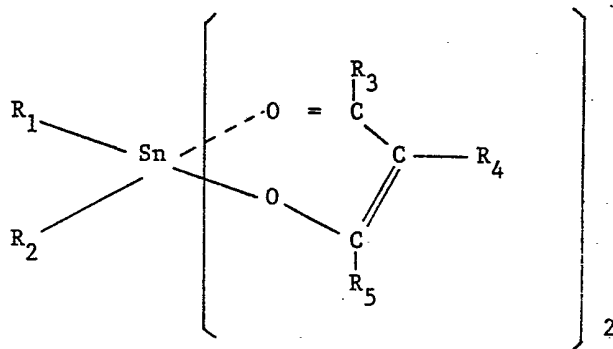
11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 10

(	:	:					)		
(	:	:	Propriétés mécaniques				)		
(	:	t	:					)	
(Exemple	:	(en	:	Initiales	:	48 h à 100°C	)		
(	:	mn)	:					)	
(	:	:	R/R (MPa)	:	A/R (%)	:	R/R (MPa) : A/R (%)	)	
(	:	:	:	:	:	:	:	)	
(	:	:	:	:	:	:	:	)	
(15	:	25	:	1,4	:	225	:	1,15 : 245	)
(	:	:	:	:	:	:	:	:	)
(	:	:	:	:	:	:	:	:	)
(16	:	60	:	0,85	:	385	:	1,1 : 370	)
(	:	:	:	:	:	:	:	:	)

R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. Composition polyorganosiloxanique durcissable en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comporte des polydiorganosiloxanes portant en bout de chaîne des groupes condensables ou hydrolysables, et éventuellement des composés de silicium dont chaque molécule porte au moins trois groupes condensables ou hydrolysables et une quantité catalytiquement efficace d'un chélate d'étain de valence IV.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le chélate d'étain de valence IV est hexacoordiné.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le chélate est un liquide à température et pression normales.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur à l'étain répond à la formule (I) :

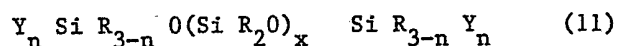


dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical alcoxy en C_1-C_{12} , un radical alcényle en C_1-C_{12} , un radical acyloxy en C_1-C_6 , un radical cycloalkyle éventuellement halogéné en C_5-C_8 , un radical aryle mononucléaire éventuellement halogéné, arylalkyle mononucléaire dont la partie alkyle est en C_1-C_4 , alkylaryle mononucléaire éventuellement halogéné dont la partie alkyle est en C_1-C_4 , R_1 et R_2 étant différents de l'atome d'hydrogène.

R_3 et R_5 identiques ou différents sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi les radicaux alkyle, halogénoalkyle, cyanoalkyle, alcoxy, halogénoalcoxy, cyanoalcoxy, aryle mononucléaire éventuellement halogéné et arylalkyle mononucléaire éventuellement halogéné dont la partie alkyle est en C_1-C_4 .

R_4 est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi un radical alkyle, halogénoalkyle, et aryle ou bien R_4 conjointement avec R_5 , forme un radical hydrocarboné cyclique ne contenant pas plus de 12 atomes de carbone et éventuellement substitué par des radicaux chlore, nitro et cyano.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane répond la formule générale (11) :



dans laquelle :

R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents qui peuvent être polymères et/ou porteurs de substitutions, Y représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents, ou des groupes hydroxy. n est choisi parmi 1, 2 et 3, et x est un nombre entier supérieur à 1.

6. Composition selon la revendication 5 selon laquelle le polydiorganosiloxane de formule (11) présente $n = 1$ et Y est un groupe hydroxy, caractérisé en ce qu'elle comporte en outre nécessairement un composé de silicium dont chaque molécule porte au moins trois groupes condensables ou hydrolysables de formule générale (111) :



dans laquelle R a les significations données plus haut pour la formule (11) et Y' représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents.

a est égal à 3 ou 4.

7. Composition bi-composante selon la revendication 6, caractérisé en ce que le silane de formule (111) est un polyalcoxysilane dont tout ou partie peut être remplacé par un polyalcoxypolysiloxane et la quantité de chélate d'étain de valence IV hexacoordiné est de 0,001 à 10 parties en poids, de préférence de 0,05 à 3 parties en poids pour 100 parties de polydiorganosiloxane de formule (11).
8. Composition mono-composante selon la revendication 6, caractérisé en ce que le silane de formule (111) est choisi parmi un polyacyloxysilane, un polyalcoxysilane, un polycétiminoxysilane et un polyiminoxysilane et la quantité de chélate d'étain de valence IV hexacoordiné est de 0,001 à 0,05 partie en poids pour 100 parties de polysiloxane de formule (11).