

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 546 896

②1 N° d'enregistrement national :

84 04996

⑤1 Int Cl³ : C 08 L 83/06; C 08 G 77/40; C 08 J 3/24; C 08 K 3/00, 5/00 // C 09 K 3/10.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30 mars 1984.

③0 Priorité : US, 1^{er} avril 1983, n° 481.528.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 7 décembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *GENERAL ELECTRIC COMPANY.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : Thomas Paul Lockhart.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Catherine.

⑤4 Composition d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy vulcanisable à froid, en une partie et procédé de préparation.

⑤7 Composition vulcanisable à froid en un élastomère sans acide.

Elle comprend :

- un organopolysiloxane à terminaisons alcoxy;
- un catalyseur de condensation;
- un polyalcoxysilane de réticulation;
- un accélérateur choisi parmi la di-t-butyléthylènediamine et les amidines cycliques ayant au moins un motif

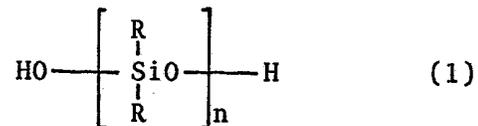


- un agent de fixation des radicaux hydroxyles.
- Application aux compositions de scellement, calfatage, etc.

FR 2 546 896 - A1

Avant la présente invention, diverses compositions vulcanisables à froid (RTV) durcissables à l'humidité, en une ou deux parties, étaient disponibles basées sur l'utilisation d'un polydiorganosiloxane à terminaisons silanol répondant à la formule

5



où R est un radical hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué en C₍₁₋₁₃₎, qui est de préférence un groupe méthyle, ou un mélange d'une quantité principale de groupes méthyles et d'une quantité mineure de groupes phényles, cyanoéthyles, trifluoropropyles, vinyles, et leurs mélanges et n est un entier ayant une valeur d'environ 50 à environ 2500, avec un silane de réticulation ayant des radicaux hydrolysables attachés au silicium.

Les brevets des E.U.A. n° 3 133 891 et 3 035 016 sont basés sur l'utilisation de méthyltriacétoxysilane avec un polydiméthylsiloxane à terminaisons silanol dans des conditions essentiellement anhydres. Bien que les compositions en une partie de ces brevets fournissent, lors de leur exposition à l'humidité atmosphérique, des compositions d'organopolysiloxane vulcanisables à froid en une partie satisfaisantes présentant un temps jusqu'à l'état non collant au toucher satisfaisant, par exemple, de 30 minutes

ou moins après une période de stockage prolongée, le sous-produit, l'acide acétique, est corrosif et a une odeur désagréable.

Les brevets des E.U.A. n° 3 296 161 ; 3 296 195 ;
5 3 438 930 ; 3 467 917 et 3 886 118 décrivent d'autres compositions RTV en une partie engendrant un acyloxy acide.

Le brevet des E.U.A. n° 4 257 932 décrit une composition RTV en une partie, essentiellement non corrosive, et de faible odeur. On obtient une réduction de l'odeur et
10 des propriétés corrosives en utilisant comme silane de réticulation, un matériau moins volatile comme le méthyl tris-(éthyl-2 hexanoxy)silane.

Le brevet des EUA n° 3 127 363 qui est basé sur l'utilisation d'un polyalcoxysilane ou polysilicate comme
15 agent de réticulation, au lieu du méthyltriacétoxysilane, décrit une composition d'organopolysiloxane durcissable à l'humidité, en deux parties, non corrosive et exempte de groupes générateurs d'acide carboxylique. Les ingrédients de la composition non corrosive, en deux parties, de ce brevet
20 sont mélangés dans les conditions atmosphériques et la composition résultante doit être utilisée rapidement après le mélange des ingrédients car le mélange résultant a une faible durée de stockage. Bien que le mélange de ce brevet qui est typiquement un mélange de polyalcoxysilane, de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol et de savon d'étain
25 comme catalyseur, fournit lors du mélange, une composition vulcanisable à froid non corrosive durcissant rapidement et qui ne possède pas l'avantage de la durée de stockage prolongée du système en une partie qui est requise pour diverses utilisations commerciales et par conséquent est exclue
30 de certaines applications.

Le brevet des EUA n° 3 065 194 enseigne qu'un mélange d'un polymère de diméthylsiloxane bloqué en bouts de chaîne, tel qu'un polymère bloqué en bouts de chaîne par des
35 groupes hydroxy et alcoxy, d'une charge inerte, de l'ortho-

silicate d'éthyle et du dilaurate de dibutyétain peut être vulcanisée par contact avec l'eau, après une période de stockage de 14 jours à la température ambiante. Cependant, il faut énergiquement sécher les divers ingrédients du mélange en chauffant pendant 1 heure à 200°C, et la composition RTV, après une période de stockage relativement brève, doit être trempée avec de l'eau.

Les brevets des EUA n° 3 334 067 ; 3 542 901 ; 3 689 454 et 3 779 986 montrent de meilleurs résultats vers la combinaison d'un agent de réticulation polyalcoxysilane sans acide non corrosif avec un polydiorganosiloxane à terminaisons silanol sous forme d'un système en une partie, en utilisant comme catalyseur un chélate de titane au lieu d'un catalyseur à l'étain. Cependant, lorsque on laisse vieillir pendant une période de 5 heures ou plus des systèmes en une partie vulcanisables à froid basés sur un chélate de titane comme catalyseur, on a trouvé que le temps jusqu'à l'état non collant au toucher de la composition RTV vieillie était considérablement plus long que celui du même mélange après l'avoir initialement mélangé et immédiatement soumis à l'action de l'humidité atmosphérique.

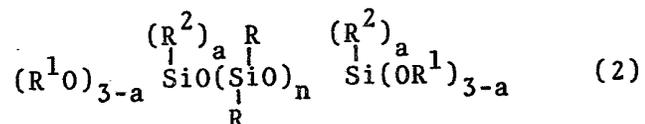
Comme le montre le brevet des EUA n° 3 122 522, on utilise un catalyseur au platine pour préparer un polymère de silalkylène polysiloxane à terminaisons alcoxy. Cependant, ce procédé de synthèse du polymère de base nécessite une procédure coûteuse d'hydrosilylation. Les brevets des EUA n° 3 161 614 ou RE-29760 décrivent d'autres efforts faits pour obtenir d'une manière plus économique, basée sur l'utilisation de polyalcoxypolyorganosiloxane, une composition vulcanisable à froid (RTV) en une partie, stable, sans odeur et non corrosive. Ces brevets utilisent un polysiloxane bloqué en bouts de chaîne par des groupes polyalcoxy qui était basé sur l'utilisation d'un polyalcoxyhalosilane engendrant un acide minéral et un catalyseur de durcissement. Cependant, on a trouvé ces compositions inutilisables car elles ne dur-

cissaient pas au contact avec un catalyseur d'étain, même en présence d'humidité.

Tel qu'utilisé ci-après, le terme "stable" appliqué à une composition vulcanisable à froid d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy en une partie de la présente invention désigne un mélange durcissable à l'humidité capable de rester pratiquement inchangé lorsqu'il est protégé de l'humidité atmosphérique et qui durcit en un élastomère non collant au toucher après une période de stockage prolongée.

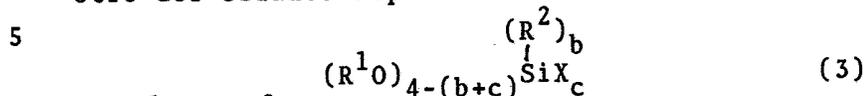
De plus, une composition RTV stable signifie aussi que le temps jusqu'à l'état non collant au toucher présenté par les ingrédients d'une composition RTV fraîchement mélangé dans les conditions atmosphériques sera pratiquement le même que celui présenté par le même mélange d'ingrédients soumis à l'humidité atmosphérique après avoir été conservé dans un récipient exempt d'humidité et résistant à l'humidité pendant une période prolongée de stockage aux conditions ambiantes, ou une période équivalente basée sur un vieillissement accéléré à une température élevée.

Dans la demande de brevet des EUA n° 277 524 déposée le 26 juin 1981, relative à des compositions RTV à fonctions alcoxy et à un procédé, on décrit des compositions vulcanisables à froid basées sur l'utilisation d'un polydiorganosiloxane à terminaisons polyalcoxy répondant à la formule :



où R et n sont tels que définis précédemment, R¹ est un radical organique aliphatique en C₍₁₋₈₎ choisi parmi les radicaux alkyles, alkyléthers, alkylesters, alkylcétones et alkylcyano ou un radical aralkyle en C₍₇₋₁₃₎, R² est un radical organique monovalent en C₍₁₋₁₃₎ choisi parmi les radicaux R tels que définis précédemment, et a est un nombre entier égal à 0 à 2 inclus. Cette composition RTV utilise en

outre un agent de fixation renfermant du silicium pour des matériaux ayant des radicaux hydroxyles chimiquement combinés. Ces agents de fixation renfermant du silicium peuvent être des silanes répondant à la formule :



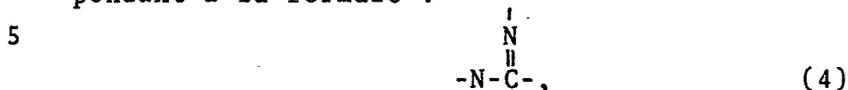
où R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment, X est un groupe mobile hydrolysable choisi parmi les radicaux amido, amino, carbamato, énoxy, imidato, isocyanato, oximato, thio-
 10 isocyanato et uréido, b est un nombre entier égal à 0 ou 1, et c est un entier égal à 1 à 4 inclus et la somme de b + c est égale à 1 à 4 inclus.

On connaît également des compositions d'organopolysiloxane vulcanisables à froid utilisant un agent de
 15 fixation sans silicium ou agent organique de fixation des radicaux hydroxyles chimiquement combinés dans la composition RTV.

Bien qu'on ait obtenu des résultats valables en utilisant ces agents de fixation renfermant du silicium ou
 20 ces agents organiques de fixation sans silicium avec des compositions RTV en une partie, l'expérience a montré que ces compositions RTV en une partie exigent souvent une longue période de temps pour atteindre un état non collant au toucher lors de l'exposition à l'humidité atmosphérique. On
 25 a trouvé divers accélérateurs du type amine qui se sont avérés efficaces, comme la di-n-hexylamine, les guanidines à substitutions silyles, ou des bases azotés, par exemple, l'amidine, les aminoxydes, les aminopyridines, etc. Cependant, aucun des composés organiques azotés ci-dessus ne
 30 s'est avéré suffisamment efficace pour augmenter notablement la vitesse de durcissement des compositions d'organopolysiloxane renfermant des groupes alcoxy durcissables à l'humidité, par exemple d'un facteur de 4 à 6 par rapport aux accélérateurs du type amine de l'art antérieur.

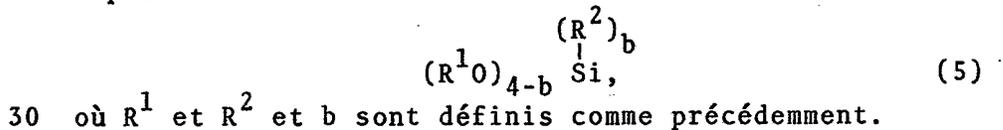
35 La présente invention est basée sur la reconnais-

sance que certains composés organiques azotés, par exemple la di-t-butyléthylènediamine (DBEDA) et certaines amidines cycliques ayant au moins un motif chimiquement combiné répondant à la formule :



où les valences libres sont satisfaites par des atomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, carbone, silicium et leurs combinaisons sont des accélérateurs de durcissement très efficaces. Par exemple, la formule (4) recouvre des amidines cycliques telles que le diaza-1,5 bicyclo[4,3,0]nonène-5 (DBN) et le diaza-1,8 bicyclo[5,5,0]undécène-7 (DBU). On a trouvé que les composés organiques azotés particuliers confèrent une augmentation exceptionnelle aux vitesses de durcissement des compositions RTV lorsqu'on les utilise en combinaison avec un catalyseur de condensation et soit un agent de fixation renfermant du silicium, soit un agent organique de fixation sans silicium comme défini ci-après comparés aux accélérateurs du type amines classiques comme la di-n-hexylamine. En outre, on a également trouvé que l'on pouvait utiliser les accélérateurs de durcissement organiques azotés de la présente invention en combinaison avec des amines organiques, comme la di-n-hexylamine, pour encore accroître la vitesse de durcissement.

25 On peut aussi utiliser dans les compositions RTV de la présente invention un polyalcoxysilane de réticulation répondant à la formule :



Par suite de l'utilisation des accélérateurs organiques azotés de la présente invention dans des compositions d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy durcissables à l'humidité en une partie, on obtient des compositions RTV qui sont stables sur une période de temps prolongée et qui

atteignent lors de l'exposition à l'humidité atmosphérique l'état non collant au toucher en une période de temps fortement réduite.

La présente invention fournit une composition
5 d'organopolysiloxane vulcanisable à froid, essentiellement anhydre, en une partie, stable dans les conditions ambiantes en l'absence d'humidité sur une longue période de temps et transformable en un élastomère non collant au toucher, pratiquement exempt d'acide, comprenant en poids

10 (A) un organopolysiloxane dans lequel l'atome de silicium à chaque extrémité de la chaîne du polymère porte au moins un radical alcoxy,

(B) une quantité efficace d'un catalyseur de condensation,

15 (C) de 0 à 0,1 partie, par partie d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy de (A) d'un polyalcoxysilane de réticulation de formule (5)

20 (D) de 1.10^{-5} à 0,1 partie par partie de l'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy d'un accélérateur organique azoté choisi dans la classe constituée de la di-*t*-butyléthylènediamine, et d'une amidine ayant la structure de motif de formule (3) et

(E) une quantité stabilisatrice d'un agent de fixation des radicaux hydroxyles choisis parmi :

25 (i) un matériau organique ayant au moins un groupe fonctionnel réagissant avec le groupe alcool qui convient comme agent de fixation des radicaux hydroxyles et qui a une masse molaire comprise entre environ 40 et 1000 et qui se
30 compose essentiellement d'une combinaison chimique d'atomes choisis parmi C, H, N, O, P, S, Cl, F, Br et I, et

(ii) un agent de fixation, renfermant du silicium, des radicaux hydroxyles, ayant une masse

molaire d'environ 47 à 5000 qui renferme un motif fonctionnel répondant à la formule :



5 où X est tel que défini précédemment, d est un nombre entier égal à 0 à 4 inclus, et où les valences restantes de Si autres que celles qui peuvent être satisfaites par X peuvent être satisfaites par des atomes choisis parmi Si, H, C, O, N, P, S, des éléments de transition
10 des groupes IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa et VIII et leurs combinaisons, et

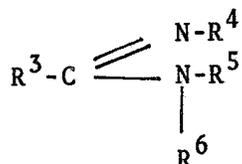
(iii) une zéolithe.

Les radicaux R des formules (1) et (2) sont, par exemple, des radicaux aryles et aryles halogénés, tels que
15 les radicaux phényle, tolyle, chlorophényle, naphtyle ; des radicaux aliphatiques et cycloaliphatiques, par exemple, les radicaux cyclohexyle, cyclobutyle ; des radicaux alkyles et alcényles, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, chloropropyle, vinyle, allyle, trifluoropropyle ; et des
20 radicaux cyanoalkyles, par exemple, les radicaux cyanoéthyle, cyanopropyle, cyanobutyle. Les radicaux que représente de préférence R^1 sont, par exemple, les radicaux alkyles en $C_{(1-8)}$, par exemple, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle ; les radicaux aralkyles en
25 $C_{(7-13)}$, par exemple, les radicaux benzyle, phényléthyle ; les radicaux alkyléthers tels que le radical méthoxy-2 éthyle ; les radicaux alkylesters, par exemple, le radical acétoxy-2 éthyle ; les radicaux alkylcétones, par exemple, le radical butanone-1 yle-3 ; les radicaux alkylcyano, par
30 exemple, le radical cyano-2 éthyle. Les radicaux représentés par R^2 peuvent être des radicaux identiques ou différents des radicaux représentés par R. Dans les formules (1-3), où R, R^1 , et R^2 peuvent être plus d'un radical, ces radicaux peuvent être identiques ou différents.

35 Les accélérateurs organiques azotés utilisés dans

la mise en oeuvre de la présente invention sont disponibles dans le commerce. En outre, le brevet des EUA n° 4 160 705 décrit un procédé de fabrication de la di-t-butyléthylène-diamine. Les amidines cycliques sont décrites dans l'ouvrage
 5 "Chemistry of Amidines and Amidate" (Chimie des Amidines et Amidate) S. Patai (1975) p 283-348, John Wiley & Sons, New York. Parmi les amidines que l'on peut utiliser dans la pratique de la présente invention, on trouve les composés répondant à la formule :

10



15 où $\text{R}^3\text{-R}^6$ sont choisis parmi les radicaux alkyles et alcényles en $\text{C}_{(1-18)}$ et les radicaux aryles en $\text{C}_{(6-13)}$. Dans des cas particuliers R^4 et R^5 , ou R^3 et R^4 peuvent faire partie d'une structure cycloalcyène. En outre, $\text{R}^3\text{-R}^6$ peuvent représenter des atomes de silicium dont
 20 les valences peuvent être satisfaites par des radicaux organiques monovalents ou polyvalents. Parmi les amidines que l'on peut utiliser dans la pratique de la présente invention, on citera, par exemple,

1'éthyl-2-imidazoline-2
 25 la phényl-2-imidazoline-2
 le diaza-1,5 bicyclo[4,3,0]nonène-5,
 le diaza-1,5 bicyclo[5,4,0]undécène-5,
 La N,N,-diméthylbenzamidine,
 la N,N'-diphénylacétamidine,
 30 la N,N-di-n-butylbenzamidine, etc.

Parmi les polyalcoxysilanes de réticulation compris dans la formule (5), on citera, par exemple, le méthyltriméthoxysilane ; le méthyltriéthoxysilane ; l'éthyltriméthoxysilane ; le tétraéthoxysilane ; le vinyltriméthoxy-
 35 silane ; etc.

Parmi les agents organiques de fixation que l'on peut utiliser dans la pratique de la présente invention en combinaison avec les accélérateurs organiques azotés décrits ci-dessus, on citera, par exemple, les carboxylates d'alcène, comme l'acétate d'isopropène, l'acétate de vinyle, 5 l'acétate de butène-2 yle-3, le propionate d'isopropène et le propionate de vinyle. D'autres exemples d'agents organiques de fixation sont les stabilisants organiques acylés, comme l'anhydride acétique, l'anhydride de benzoyle, les 10 cétènes, par exemple, le diphényl cétène, les lactones comme la méthylène butyrolactone, la bêta-butyrolactone, et l'épsilon-caprolactone, les éthers de vinyle comme le dihydro-4,5 méthyl-2 furanne, et les dérivés carbodiimides comme le cyclohexylcarbodiimide.

15 Parmi les agents de fixation au silane pour les radicaux hydroxyles chimiquement combinés représentés par la formule (3) on peut citer, par exemple,

les oximatosilanes comme ;

- le méthyl diméthoxy(éthylméthylcétoximo)silane ;
- 20 le méthyl diméthoxybis-(éthylméthylcétoximo)silane ;
- le méthyl diméthoxy(acétaldoximo)silane ;

les carbamatosilanes comme,

- le méthyl diméthoxy(N-méthylcarbamato)silane ;
- l'éthyl diméthoxy(N-méthylcarbamato)silane ;

25 les enoxysilanes comme,

- le méthyl diméthoxyisopropèneoxysilane ;
- le triméthoxyisopropèneoxysilanes,
- le méthyltri-iso-propèneoxysilane ;
- le méthyl diméthoxy(butène-2-oxy-2)silane ;
- 30 le méthyl diméthoxy(phényl-1 éthénoxy)silane ;
- le méthyl diméthoxy-carboéthoxy-2-propénoxy-2 silane ;

les aminosilanes comme,

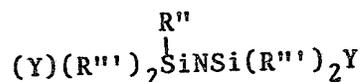
- le méthyl diméthoxydi-N-méthylaminosilane ;
- 35 le vinyl diméthoxyméthylaminosilane ;

- le tétra-N,N-diéthylaminosilane;
 le méthyl diméthoxyméthylaminosilane;
 le méthyltricyclohexylaminosilane;
 le méthyl diméthoxyéthylaminosilane;
 5 le diméthyl di-N,N-diméthylaminosilane;
 le méthyl diméthoxyisopropylaminosilane;
 le diméthyl di-N,N-diéthylaminosilane.
- les amidosilanes comme,
 10 l'éthyl diméthoxy(N-éthylpropionamido)silane;
 le méthyl méthoxy di(N-méthylacétoamido)silane;
 le méthyl diméthoxy(N-méthylacétoamido)silane;
 le méthyl tri(N)méthylacétoamido)silane;
 l'éthyl diméthoxy(N-méthylacétoamido)silane;
 le méthyl tri(N-méthylbenzamido)silane;
 15 le méthyl méthoxy bis(N-méthylacétoamido)silane ;
 le méthyl diméthoxy(caprolactamo)silane;
 le triméthoxy(N-méthylacétamido)silane.
- les imidosilanes comme,
 20 le méthyl diméthoxyéthylacétimidatosilane;
 le méthyl diméthoxypropylacétimidatosilane.
- les uréidosilanes comme,
 le méthyl diméthoxy(N,N',N'-triméthyluréido)silane;
 le méthyl diméthoxy(N-allyl-N',N'-diméthyluréido)-
 silane;
 25 le méthyl diméthoxy(N-phényl-N',N'-diméthyluréido)-
 silane.
- les isocyanatosilanes comme,
 le méthyl diméthoxyisocyanatosilane;
 le diméthoxydiisocyanatosilane;
- 30 les thioisocyanatosilanes comme,
 le méthyl diméthoxythioisocyanatosilane;
 le méthyl méthoxy dithioisocyanatosilane.
- D'autres silanes de fixation sont, par exemple, le méthyl
 tris(N-méthylacétamido)silane ; le tétra(isopropènoxy)-
 35 silane. Sont également inclus des silanes ayant différents

groupes mobiles tels que le diéthylamino(N-méthylcarbamato)-isopropénoxy(N-allyl N',N'-diméthyluréido)silane.

Outre les agents de fixation contenant du silicium décrits ci-dessus, la définition des agents de fixation contenant du silicium ayant un motif fonctionnel de formule (3) englobe aussi des silazanes qui sont plus particulièrement décrits dans la demande de brevet européen n° 82 903 429.7. Certains de ces agents de fixation renfermant un enchaînement silicium-azote peuvent être plus particulièrement définis comme un membre choisi parmi :

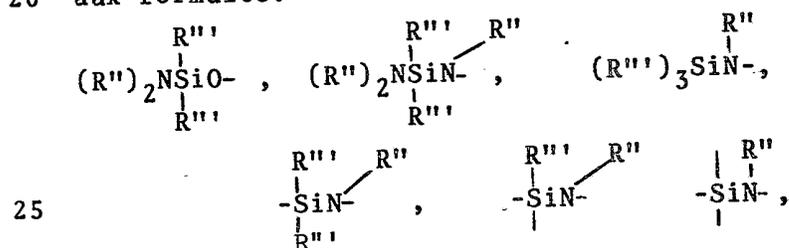
(A) - un composé silicium-azote répondant à la formule,



15

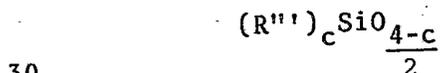
où y est choisi parmi R''' et R''₂N et

(B) - un polymère silicium-azote comprenant (1) de 3 à 100 moles pourcent de motifs structuraux chimiquement combinés choisis dans la classe formée des motifs répondant aux formules.



25

(2) de 0 à 97 moles pourcent de motifs structuraux chimiquement combinés représentés par la formule :



30

et leurs combinaisons où les atomes de silicium de ce polymère silicium-azote sont réunis les uns aux autres par un membre choisi parmi une liaison SiOSiet une liaison SiNR''Si, les valences libres de ces atomes de silicium autres que celles réunies à l'oxygène pour former un motif siloxy et à

35

l'azote pour former un motif silazy sont réunies à un membre choisi parmi un radical R'' et un radical (R'')₂N, et où le rapport de la somme des radicaux R'' et des radicaux (R'')₂N aux atomes de silicium du polymère silicium-azote à une valeur de 15 à 3 inclus, R'' est un nombre choisi dans le groupe formé de l'hydrogène, des radicaux hydrocarbonés monovalents en C₍₁₋₁₂₎ et des radicaux fluoroalkyles, R''' est un membre choisi parmi l'hydrogène, les radicaux hydrocarbonés monovalents et les radicaux fluoroalkyles, et c est un nombre entier égal à 0 à 3 inclus.

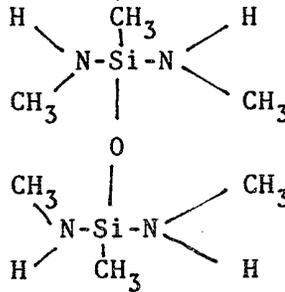
Outre les agents de fixation renfermant du silicium décrits ci-dessus, on peut aussi utiliser dans la pratique de la présente invention des zéolithes. Certaines de ces zéolithes, ou tamis moléculaires sont indiquées dans "Reagents for Organic Synthesis (Réactifs pour la Synthèse organique)" L.F. Fieser et M. Fieser, John Wiley, New York 1967, pages 703-705, Vol.1. Plus particulièrement, les tamis moléculaires sont des zéolithes de structure cristalline entièrement régulière et de taille uniforme de pores. Les tamis moléculaires classiques que l'on peut utiliser sont représentés par les types 3A, 4A, 5A et 13X qui sont disponibles sous forme de poudre, pastilles de 1,587 mm et 3,175mm, ou dans certains cas en perles de trois tailles. Le tableau suivant montre les compositions de certains de ces matériaux.

| Type | Formule | Diamètre nominal des pores |
|------|--|----------------------------|
| 3A | $K_9Na_3[AlO_2]_{12}(SiO)_2 \cdot 27H_2O$ | $3 \cdot 10^{-4} \mu m$ |
| 4A | $Na_{12}[AlO_2]_{12}(SiO)_2 \cdot 27H_2O$ | $3 \cdot 10^{-4} \mu m$ |
| 6A | $Ca_{4.5}Na_3[(AlO_2)_{12}] \cdot 30H_2O$ | $5 \cdot 10^{-4} \mu m$ |
| 13X | $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ | $10^{-3} \mu m$ |

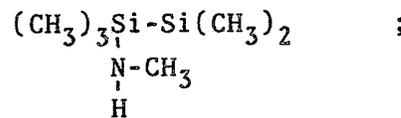
Outre les agents de fixation au silane représentés

ci-dessus, la présente invention englobe également des agents de fixation renfermant du silicium tels que,

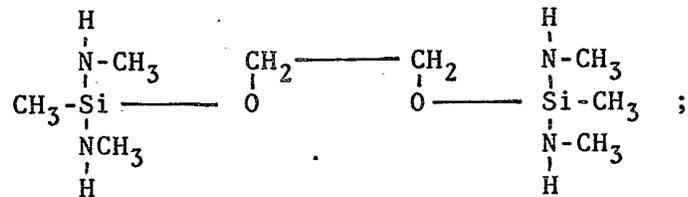
5



10



15



20

On peut préparer l'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy de formule 2 par divers procédés. Un procédé est décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3542901 comportant l'utilisation d'un polyalcoxysilane avec un polyorganosiloxane à terminaisons silanol en présence d'une amine comme catalyseur. Par exemple, on peut utiliser un silane de réticulation de formule (3) en accord avec le procédé du brevet des E.U.A. n° 3542901 pour bloquer en bout de chaîne un polyorganosiloxane à terminaisons silanol de formule (1).

30

Les polyorganosiloxanes à terminaisons silanol utilisables pour préparer les polyalcoxyorganopolysiloxanes sont bien connus et ont de préférence une viscosité comprise entre environ 100 et environ 400000 centipoises et mieux encore entre environ 1000 et environ 250000 centipoises à environ 25°C. On peut fabriquer ces fluides à terminaisons

35

silanol en traitant un organopolysiloxane de masse molaire plus élevée, tel que du diméthylpolysiloxane avec de l'eau en présence d'un acide minéral, ou d'une base, comme catalyseur, pour régler la viscosité du polymère au domaine voulu.

5 Les procédés de fabrication de ce polyorganosiloxane à terminaisons silanol de formule (1) sont bien connus. Par exemple, l'hydrolyse d'un diorganohalosilane tel que du diméthyldichlorosilane, du diphényldichlorosilane, du méthylvinyldichlorosilane, ou leurs mélanges, peut convenir

10 à la production d'un hydrolysate de faible masse molaire. La mise en équilibre qui suit peut fournir l'organopolysiloxane de masse molaire élevée. La mise en équilibre de cyclopolysiloxanes tels que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, l'octa-phénylcyclotétrasiloxane, ou leurs mélanges, fournira également

15 des polymères de masse molaire plus élevée. De préférence, on débarrasse ces polymères du catalyseur de mise en équilibre par des procédures classiques avant de les utiliser, comme l'indique le brevet des EUA n° 3153007.

On peut fabriquer les organopolysiloxanes à terminaisons silanol ayant des viscosités inférieures à 1200 centipoises en traitant des organopolysiloxanes se composant essentiellement de motifs diorganosiloxy chimiquement combinés avec de la vapeur sous pression. Le brevet des EUA n°

20 2607792 et le brevet du Royaume Uni 835 790 décrivent plus particulièrement d'autres procédés pour fabriquer des polydiorganosiloxanes à terminaisons silanol.

Les quantités efficaces de catalyseurs de condensation que l'on peut utiliser dans la pratique de la présente invention pour faciliter le durcissement des compositions RTV sont, par exemple, 0,001 à 1 partie en poids pour

30 100 parties de polyorganosiloxane à terminaisons silanol de formule (1). Sont inclus les composés de l'étain, par exemple, le dilaurate de dibutylétain ; le diacétate de dibutylétain ; le diméthanolate de dibutylétain ; le trisubé-

35 rate de carbométhoxyphénylétain ; l'octanoate d'étain ; le

tricéanoate d'isobutylétain ; le dibutyrate de diméthylétain ; le di-néodécanoate de diméthylétain ; le tartrate de triéthylétain ; le dibenzoate de dibutylétain ; l'oléate d'étain ; le naphténate d'étain ; le triéthyl-2 hexanoate de butylétain ; le butyrate d'étain. Les catalyseurs de condensation recommandés sont les composés d'étain et plus particulièrement le diacétate de dibutylétain. Les composés de titane utilisables sont, par exemple, le bis(éthylacétoacétate) de propanedioxy-1,3 titane ; le bis(acétylacétoacétate) de diisopropoxytitane ; le naphténate de titane ; le titanate de tétrabutyle ; le titanate de tétraéthyl-2 hexyle ; le titanate de tétraphényle ; le titanate de tétraoctadécyle ; le titanate d'éthyltriéthanolamine. En outre, on peut utiliser comme catalyseurs de condensation dans la présente invention des composés de béta-dicarbonyltitane comme indiqué dans le brevet des EUA n° 3334067.

On peut aussi utiliser des composés du zirconium, par exemple, l'octanoate de zirconium.

D'autres exemples de catalyseurs métalliques de condensation sont, par exemple, l'éthyl-2 octanoate de plomb ; l'éthyl-2 hexanoate de fer ; l'éthyl-2 hexanoate de cobalt ; l'éthyl-2 hexanoate de zinc ; l'octanoate d'antimoine ; le naphténate de bismuth ; le naphténate de zinc ; le stéarate de zinc.

Des exemples de catalyseurs de condensation non métalliques sont l'acétate d'hexylammonium et l'acétate de benzyltriméthylammonium.

On peut incorporer divers charges et pigments dans l'organopolysiloxane à terminaisons silanol ou alcoxy, comme par exemple, du dioxyde de titane, du silicate de zirconium, de l'aérogel de silice, de l'oxyde de fer, de la terre de diatomée, de la silice fumée, du noir de carbone, de la silice précipitée, des fibres de verre, du poly(chlorure de vinyle), du quartz broyé, du carbonate de calcium, etc.. Les quantités de charge utilisées peuvent évidemment varier dans

de larges mesures en fonction de l'utilisation envisagée. Par exemple, dans certains applications de produits d'étanchéité, on peut utiliser les compositions durcissables de la présente invention sans charge. Dans d'autres applications, 5 comme l'emploi des compositions durcissables pour fabriquer des matériaux liants on peut, sur une base pondérale, utiliser jusqu'à 700 parties ou plus de charge, pour 100 parties d'organopolysiloxane. Dans ces applications, la charge peut 10 consister en une quantité majeure de matières d'extension, telles que du quartz broyé, du poly(chlorure de vinyle), ou leurs mélanges, ayant de préférence une granulométrie moyenne d'environ 1 à 10 um.

On peut aussi utiliser les compositions de la présente invention comme produits d'étanchéité pour le bâtiment 15 et composés de calfatage. La quantité exacte de charge, par conséquent, dépendra de facteurs comme l'application envisagée, le type de charge utilisé (c'est-à-dire, la masse volumique de la charge et sa granulométrie). De préférence, on utilise une proportion de 10 à 300 parties de charge, qui 20 peuvent comprendre jusqu'à environ 35 parties de charge de renforcement, comme une charge de silice fumée, pour 100 parties d'un polyorganosiloxane à terminaisons silanol.

De préférence, on peut fabriquer les compositions vulcanisables à froid en agitant, par exemple avec un agita- 25 teur tournant, un mélange de matériaux qui peut se composer du polydiorganosiloxane à terminaisons alcoxy de l'agent organique de fixation, ou de l'agent de fixation au silane de formule 3, ou leur mélange, du silane de réticulation de formule (5) qui peut être facultatif, d'un accélérateur orga- 30 nique azoté où le mélange est effectué en l'absence d'humidité atmosphérique. Ensuite, on peut aussi ajouter le catalyseur de condensation en l'absence d'humidité atmosphérique.

Telles qu'utilisées dans la suite, les expressions "en l'absence d'humidité" et "conditions anhydres", en réfé- 35 rence à la fabrication des compositons RTV de la présente

invention, signifient un mélange dans une boîte sèche ou un récipient clos qui a été soumis au vide pour ôter l'air, qui ensuite est remplacé par un gaz inerte anhydre, tel que l'azote. Les températures peuvent varier d'environ 0°C à
5 environ 180°C selon le degré de mélange, le type et la quantité de charge.

Un procédé recommandé de fabrication des compositions RTV de la présente invention consiste à agiter dans des conditions anhydres, un mélange de l'organopolysiloxane
10 à terminaisons polyalcoxy, de charge, en même temps qu'une quantité de polyalcoxysilane de formule (5) suffisante pour effectuer l'élimination des groupes fonctionnels hydroxyles dans le mélange. On a trouvé qu'une quantité stabilisante d'agent de fixation pour les radicaux hydroxyles selon la
15 pratique de la présente invention signifie qu'on peut utiliser d'environ 0,1 à environ 10 parties d'agent de fixation pour 100 parties de polydiorganosiloxane à terminaisons alcoxy ou de polyorganosiloxane à terminaisons silanol. Ce procédé de "blocage" peut nécessiter plusieurs minutes,
20 heures, ou même jours, en fonction de facteurs comme la quantité de silanol sur la charge, la nature du radical OR' sur le silane de réticulation, etc.. On peut ajouter un mélange pratiquement exempt de silanol le catalyseur de condensation, les silanes de réticulation ou leur mélange,
25 ainsi que d'autres ingrédients, par exemple, l'accélérateur de durcissement et des pigments.

Dans les exemples suivants, toutes les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1.

30 On a préparé en l'absence d'humidité, une composition de polyméthylsiloxane en une partie, vulcanisable à froid, en utilisant un polydiméthylsiloxane à terminaisons méthyldiméthoxysiloxy ayant une viscosité d'environ 15-30 x
10³ centipoises à 25°C, du diacétate de dibutylétain et
35 une quantité efficace d'un accélérateur organique azoté

comme prévu dans la pratique de la présente invention. On a préparé la composition RTV dans une atmosphère inerte dans des conditions anhydres et on a retiré des échantillons de la composition et on les a placés dans des coupelles d'aluminium pour déterminer leur temps jusqu'à l'état non collant au toucher (TFT) dans une chambre à 58% d'humidité à la température ambiante.

En préparant les compositions RTV, on a utilisé 100 parties du polydiméthylsiloxane bloqué en bout de chaîne par des groupes méthyldiméthoxy et 0,2 parties de diacétate de dibutylétain. On a obtenu les résultats suivants, où DBEDA est la di-t-butyléthylènediamine et DHA est la di-n-hexylamine.

TABLEAU I

15 Accélérateur de vulcanisation Parties TFT (en minutes)

| | | | |
|----|-------|-----|-----|
| | Aucun | --- | 145 |
| | DHA | 0,6 | 60 |
| | DBEDA | 0,6 | 15 |
| 20 | DBEDA | 0,3 | 15 |

Les résultats ci-dessus montrent que la di-t-butyléthylènediamine est un accélérateur de vulcanisation supérieur à la di-n-hexylamine de l'art antérieur.

25 Exemple 2

On a répété la procédure de l'exemple 1, excepté qu'on a préparé d'autres compositions RTV en utilisant du polydiméthylsiloxane à terminaisons méthyldiméthoxy ayant une viscosité d'environ $15-30 \times 10^3$ centipoises à 25°C (composition A) et la composition RTV décrite à l'exemple 1 (composition B).

30 En accord avec la procédure de l'exemple 1, on a fait une comparaison en utilisant les compositions RTV A et B avec divers accélérateurs organiques azotés de la présente invention et la di-n-hexylamine de l'art antérieur. On a

obtenu les résultats suivants où (DBU) est le diaza-1,8 bicyclo[5,4,0] undécène-7 et (DBN) et le diaza-1,5 bicyclo[4,3,0] nonène-5.

TABLEAU II

| 5 | Composition RTV | Accélérateur | Parties TFT (en minutes) |
|----|-----------------|--------------|--------------------------|
| | A | Aucun | --- |
| | A | DHA | 0,6 |
| | A | DBU | 0,3 |
| 10 | B | DBN | 0,3 |
| | B | DBN | 0,1 |

Les résultats ci-dessus montrent que DBU et DBN; les accélérateurs azotés de la présente invention sont nettement supérieurs pour l'amélioration de vitesses de durcissement des compositions RTV comparés à la di-n-hexylamine de l'art antérieur.

Exemple 3

On a préparé plusieurs compositions RTV en suivant la procédure de l'exemple 1 en utilisant la di-t-butylène-diamine comme accélérateur organique azoté. Les compositions RTV ci-dessus contenaient aussi un agent organique de fixation tel que la bêta-butyrolactone et l'épsilon-caprolactone ou un agent de fixation au silane comme le méthyldiméthoxyisopropénoxy-silane. La composition RTV utilisant comme agent de fixation du méthyldiméthoxyisopropénoxy-silane utilisaient un polymère à chaîne terminée par des groupes méthyldiméthoxy ayant une viscosité d'environ 150-200 000 centipoises à 25°C. En outre, on utilisait aussi dans la composition RTV renfermant un agent de fixation au silane un fluide de polydiméthylsiloxane à terminaisons triméthylsiloxy ayant une viscosité de 50 centipoises.

On a préparé les compositions RTV renfermant les agents de fixation organiques en mélangeant dans des conditions anhydres, 100 parties d'un polydiméthylsilane à termi-

naisons méthyl diméthoxy ayant une viscosité de $15-30 \times 10^3$ centipoises à 25°C , 0,2 parties de diacétate de dibutyl-étain, 0,3 parties de di-t-butyléthylènediamine et 2 parties d'agent de fixation. On a préparé la composition RTV contenant l'agent de fixation au silane en mélangeant dans des conditions anhydres, 63 parties du polydiméthylsiloxane à terminaisons méthyl diméthoxy, 37 parties de di-t-butyléthylènediamine et 2 parties d'agent de fixation au silane.

On a fait vieillir thermiquement les compositions RTV ci-dessus à $95 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 46 heures et on a alors mesuré leurs temps jusqu'à l'état non collant au toucher (TFT). On a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU III

| Agent de fixation | TFT (min) | Après vieillissement thermique à $95 \pm 5^\circ\text{C}$ | | |
|-------------------------------------|-----------|---|-------|-----|
| | | 0h. | 21 h. | 46H |
| Béta-butyrolactone | 10 | | 13 | 31 |
| Epsilon-caprolactine | 10 | | 34 | 72 |
| Méthyl diméthoxy isopropènoxysilane | 15 | | -- | 35 |

Les temps jusqu'à l'état non collant au toucher (TFT) des compositions RTV utilisant comme agent de fixation la béta-butyrolactone et l'épsilon-butyrolactone avec la di-n-hexylamine comme accélérateur après le même vieillissement thermique étaient les suivants :

TABLEAU IV (DHA)

| Agent de fixation | TFT (min) | Après vieillissement thermique à $95 \pm 5^\circ\text{C}$ | | |
|----------------------|-----------|---|-------|---------|
| | | 0h. | 21 h. | 46H |
| Béta-butyrolactone | 48 | | 146 | 137 |
| Epsilon-caprolactane | 25 | | 86 | gelifié |

Les résultats présentés aux tableaux III et IV montrent qu'on obtient une stabilité et une vitesse de durcissement supérieures avec des formulations RTV stabilisées utilisant l'accélérateur organique azoté de la présente invention, tel que la di-t-butyléthylèneidamine.

Outre les stabilisants et agents de fixation décrits précédemment, on peut aussi utiliser des imidazoles N-silyl substitués. En outre, lorsque le polydiorganosiloxane à terminaisons silanol de formule (1) est utilisé avec un agent de fixation renfermant du silicium de formule (3) on peut utiliser 0,001 à 1 partie de polyalcoxysilane, par partie de polymère de silanol.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Composition d'organopolysiloxane vulcanisable à froid, anhydre, stable dans les conditions ambiantes en l'absence d'humidité pendant une période prolongée et transformable en un élastomère non collant au toucher, sans acide, caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :

5 (A) un organopolysiloxane dans lequel l'atome de silicium à chaque extrémité de la chaîne de polymère porte au moins un radical alcoxy,

10 (B) une quantité efficace d'un catalyseur de condensation,

(C) de 0 à 0,1 partie, par partie d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy de (A) d'un polyalcoxysilane de réticulation de formule (5)

15
$$(R^1O)_{4-a} \overset{(R^2)_a}{\underset{|}{Si}},$$

(D) de $1 \cdot 10^{-5}$ à 0,10 partie par partie de l'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy d'un accélérateur organique azoté choisi dans la classe constituée de la di-t-butyléthylènediamine, et les amines cycliques ayant au moins des motifs chimiquement combinés de formule



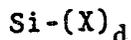
25 où les valences libres sont satisfaites par des atomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, carbone et silicium et leurs combinaisons, et,

E) une quantité stabilisatrice d'un agent de fixation des radicaux hydroxyles choisis parmi :

30 (i) un matériau organique ayant au moins un groupe fonctionnel réagissant avec le groupe alcool qui convient comme agent de fixation des radicaux hydroxyles et qui a une masse molaire comprise entre environ 40 et 1000 et qui se compose essentiellement d'une combinaison

chimique d'atomes choisis parmi C, H, N, O, P, S, Cl, F, Br et I et

(ii) un agent de fixation, renfermant du silicium, des radicaux hydroxyles, ayant une masse molaire d'environ 47 à 5000 qui renferme un motif fonctionnel répondant à la formule :



(iii) et une zéolithe,

où X est un groupe mobile hydrolysable, R^1 est un radical organique aliphatique en $C_{(1-8)}$ choisi parmi les radicaux alkyles, alkyléthers, alkylesters, alkylcétones et alkylcyano ou un radical aralkyle en $C_{(7-13)}$; R^2 est un radical organique monovalent en $C_{(1-13)}$ choisi parmi le groupe méthyle ou un mélange d'une quantité principale de groupes méthyles et d'une quantité mineure de groupes phényles, cyanoéthyles, trifluoropropyles, vinyles, et leurs mélanges, a est un nombre entier de 0 à 1 inclus, et d est un nombre entier égal à 0 à 4 inclus, et où les valences restantes de Si autres que celles qui peuvent être satisfaites par X peuvent être satisfaites par des atomes choisis parmi Si, H, C, O, N, P, S, des éléments de transition des groupes IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa et VIII et leurs combinaisons.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'accélérateur organique azoté est la di-t-butyléthylènediamine

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'accélérateur organique azoté est le diaza-1,8 bicyclo[5,4,0] undécène-7

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'accélérateur organique azoté est le diaza-1,5 bicyclo[4,3,0] nonène-5

5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polydiorganosiloxane est un polyméthylsiloxane à terminaisons méthyldiméthoxy.

6. Composition selon la revendication 1, caracté-

risée en ce que le catalyseur de condensation est un composé de l'étain.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de fixation organique est l'acétate d'isopropényle.

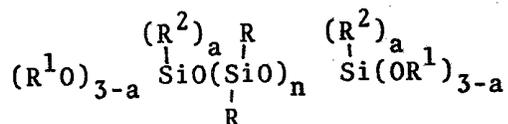
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyalcoxysilane est un polyméthoxysilane.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de fixation renfermant du silicium est un alcoxysilazane.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de fixation renfermant du silicium est un méthyl diméthoxyisopropénoxy silane.

11. Procédé de fabrication d'une composition vulcanisable à froid caractérisé en ce qu'il consiste à agiter dans des conditions anhydres à une température comprise entre 0°C et 180°C un matériau vulcanisable à froid comprenant en poids :

(A) Un polydiorganosiloane à terminaisons alcoxy de formule



(B) une quantité efficace d'un catalyseur de condensation,

(C) de 0 à 0,1 partie, par partie d'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy d'un polyalcoxysilane de réticulation de formule



(D) de $1 \cdot 10^{-5}$ à 0,15 partie par partie de l'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy d'un accélérateur organique azoté choisi dans la classe constituée de di-t-butyléthylènediamine, et les amines cycliques ayant au moins des motifs chimiquement combinés de formule

- 26 -



où les valences libres sont satisfaites par des atomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, carbone, silicium et leurs mélanges, et

(E) une quantité stabilisatrice d'un agent de fixation des radicaux hydroxyles choisis parmi :

(i) un matériau organique ayant au moins un groupe fonctionnel réagissant avec le groupe alcool qui convient comme agent de fixation des radicaux hydroxyles et qui a une masse molaire comprise entre environ 40 et 1000 et qui se compose essentiellement d'une combinaison chimique d'atomes choisis parmi C, H, N, O, P, S, Cl, F, Br et I et

(ii) un agent de fixation, renfermant du silicium, des radicaux hydroxyles, ayant une masse molaire d'environ 47 à 5000 qui renferme un motif fonctionnel répondant à la formule :



(iii) et une zéolithe,

où X est un groupe mobile hydrolysable, R est un radical hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué en $\text{C}_{(1-13)}$, qui est de préférence un groupe méthyle, ou un mélange d'une quantité principale de groupes méthyles et d'une quantité mineure de groupes phényles, cyanoéthyles, trifluoropropyles, vinyles, et leurs mélanges R^1 est un radical organique aliphatique en $\text{C}_{(1-8)}$ choisi parmi les radicaux alkyles, alkyléthers, alkylesters, alkylcétones et alkylcyano ou un radical aralkyle en $\text{C}_{(7-13)}$, R^2 est un radical organique monovalent en $\text{C}_{(1-13)}$ choisi parmi les radicaux R tels que définis précédemment, et a est un nombre entier égal à 0 à 2 inclus, b est un nombre entier égal à 0 ou 1, n est un entier ayant une valeur de 50 à 2500 environ,

35

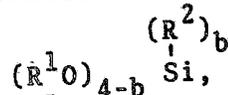
et d est un nombre entier égal à 0 à 4 inclus, et où les valences restantes de Si autres que celles qui peuvent être satisfaites par X peuvent être satisfaites par des atomes choisis parmi Si, H, C, O, N, P, S, des éléments de transition des groupes IIIa-VIIa, et VIII et leurs combinaisons.

5 12. Procédé de fabrication d'une composition vulcanisable à froid caractérisé en ce qu'il consiste à agiter dans des conditions anhydres à une température comprise entre 0°C et 180°C un matériau vulcanisable à froid comprenant en poids :

A - un polydiorganosiloxane à terminaisons silanol,

B - une quantité efficace d'un catalyseur de condensation,

10 C - de 0,001 à 0,1 partie par partie d'organopolysiloxane à terminaisons silanol de (A) d'un polyalcoxysilane de réticulation de formule



20 (D) de 1.10^{-5} à 0,15 partie par partie de l'organopolysiloxane à terminaisons silanol d'un accélérateur organique azoté choisi dans la classe constituée de di-butyléthylènediamine, et les amines cycliques ayant au moins des motifs chimiquement combinés de formule



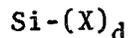
25 où les valeurs libres sont satisfaites par des atomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, carbone, silicium et leurs mélanges, et

30 (E) une quantité stabilisatrice d'un agent de fixation des radicaux hydroxyles choisis parmi :

(i) un matériau organique ayant au moins un groupe fonctionnel réagissant avec le groupe alcool qui convient comme agent de fixation des radicaux hydroxyles et qui a une masse molaire

comprise entre environ 40 et 1000 et qui se compose essentiellement d'une combinaison chimique d'atomes choisis parmi C, H, N, O, P, S, Cl, F, Br et I et

- 5 (ii) un agent de fixation, renfermant du silicium, des radicaux hydroxyles, ayant une masse molaire d'environ 47 à 5000 qui renferme un motif fonctionnel répondant à la formule :



- 10 (iii) et une zéolithe,

où X est un groupe mobile hydrolysable, R est un radical hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué en $\text{C}_{(1-13)}$, qui est de préférence un groupe méthyle, ou un mélange d'une quantité principale de groupes méthyles et
 15 d'une quantité mineure de groupes phényles, cyanoéthyles, trifluoropropyles, vinyle et leurs combinaisons, R^1 est un radical organique aliphatique en $\text{C}_{(1-8)}$ choisi parmi les radicaux alkyles, alkyléthers, alkylesters, alkylcétones et alkylcyano ou un radical aralkyle en $\text{C}_{(7-13)}$, R^2 et un
 20 radical organique monovalent en $\text{C}_{(1-13)}$ choisi parmi les radicaux R tels que définis précédemment, et a est un nombre entier égal à 0 à 2 inclus, b est un nombre entier égal à 0 à 1 inclus, n est un entier ayant une valeur d'environ 50 à environ 2500, et d a une valeur de 1 ou 2 inclus et les va-
 25 lences de Si outre que celles-ci satisfaites par X peuvent être satisfaites par des atomes choisis parmi H, Si, C, O et P, S et les éléments de transition des groupes IIIa - VIIa et VIII et leurs combinaisons.

13. Procédé de fabrication d'une compositions vul-
 30 canisable à froid qui consiste à agiter dans des conditions anhydres à une température comprise entre 0°C et 180°C un matériau vulcanisable à froid comprenant en poids :

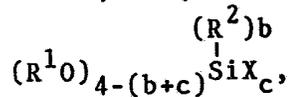
- A - un polydiorganosiloxane à terminaisons silanol,
 B - une quantité efficace d'un catalyseur de con-
 35 densation,

(C) de 1.10^{-5} à 0,15 partie par partie de l'organopolysiloxane à terminaisons alcoxy d'un accélérateur organique azoté choisi dans la classe constituée de di-t-butyléthylènediamine, et les amines cycliques ayant au moins
 5 des motifs chimiquement combinés de formule



où les valeurs libres sont satisfaites par des atomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, carbone, silicium et
 10 leurs combinaisons, et

(D) une quantité stabilisatrice d'un agent de fixation des radicaux hydroxyles répondant à la formule :



15 où X est un groupe mobile hydrolysable, R^1 est un radical organique aliphatique en $\text{C}_{(1-8)}$ choisi parmi les radicaux alkyles, alkyléthers, alkylesters, alkylcétones et alkylcyano ou un radical aralkyle en $\text{C}_{(7-13)}$, R^2 et un radical organique monovalent en $\text{C}_{(1-13)}$ choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents substitués ou non substitués
 20 en $\text{C}_{(1-13)}$, qui est de préférence un groupe méthyle, ou un mélange d'une quantité principale de groupes méthyles et d'une quantité mineure de groupes phényles, cyanoéthyles, trifluoropropyles, vinyle et leurs mélanges, et a est un
 25 nombre entier égal à 0 à 2 inclus, b est un nombre entier égal à 0 à 1 inclus, n est un entier ayant une valeur d'environ 50 à environ 2500.

30

35