

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 17066**

(54) Mélanges à base de mercapto-organosiloxanes durcissables par l'oxygène catalysés par des cobalto-cènes, procédé pour former des produits de masse moléculaire plus élevée à partir de ces mélanges et compositions durcies obtenues à partir de ces mélanges.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 83/08.

(22) Date de dépôt..... 1^{er} août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA*, 2 août 1979, n° 063.017.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

(71) Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Gary Rex Homan et Chi-Long Lee.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions comprenant des polymères d'organosiloxanes contenant du soufre et un procédé pour former des produits de masse moléculaire plus élevée à partir de telles compositions. L'invention concerne aussi des gels, 5 élastomères et résines d'organosiloxanes contenant du soufre.

Des compositions contenant des mercapto-organosiloxanes exempts de toute fonctionnalité vinylo 10 qui sont polymérisées au moyen des groupes mercapto en résines et en produits d'étanchéité sont connues dans la technique. Par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 133 939, Bokerman et Gordon enseignent un procédé pour revêtir un subjectile d'un revêtement 15 de silicone anti-adhérent comportant le durcissement par irradiation de fluides de polydiorganosiloxanes à fonctionnalité mercapto mélangés avec un sensibilisateur tel que la benzophénone. Bien que ce mécanisme de durcissement par irradiation soit rapide et 20 donne des systèmes en un seul paquet stables en l'absence de lumière et de chaleur, il est utile seulement pour des revêtements relativement minces et exige une source de rayonnement d'une haute intensité comme des rayons ultra-violets ou des faisceaux électroniques.

Le durcissement par peroxydes de mercapto-organosiloxanes exempts d'insaturation vinylique est 25 connu aussi, comme montré par Homan et Lee dans le brevet des E.U.A. N° 4 070 329. Dans ce brevet, on décrit des mélanges de mercapto-organopolysiloxanes, 30 d'un peroxyde organique et éventuellement d'une charge pour donner une composition qui durcit à la température ambiante ou par chauffage pour former des élastomères qui sont utiles comme produits d'étanchéité et articles en caoutchouc. De même, Homan et Lee dans le 35 brevet des E.U.A. N° 4 070 328 revendiquent des mélanges de mercapto-organopolysiloxanes, d'hydroperoxydes organiques, d'un composé de l'azote et, éven-

tuellement, d'une charge, qui donnent des compositions durcissant à la température ambiante pour former des élastomères utiles comme produits d'étanchéité et articles en caoutchouc. Toutefois, les compositions ci-dessus ne sont pas des systèmes en un seul paquet, car la polymérisation ou le durcissement commence immédiatement lors du mélange des ingrédients.

Vanderlinde, dans le brevet des E.U.A.

N° 3 445 419, enseigne la production d'un type de copolymère à fonctionnalité mercapto constitué d'organosiloxanes avec des segments d'un composé organique à fonctionnalité mercapto qui sont préparés en greffant un ester d'acide carboxylique à fonctionnalité mercapto tel que le tétrakis(3-mercapto-propionate) de pentaérythritol sur un organosiloxane à groupes terminaux vinyle. Quand un catalyseur alcalin tel qu'une amine est ajouté au copolymère greffé résultant, on obtient une composition qui est stable en l'absence d'air, mais durcit en un élastomère à la température ambiante lors de l'exposition à l'air. Toutefois, pour préparer les compositions de Vanderlinde, il faut l'utilisation tant d'un organopolysiloxane aliphatiquement non-saturé que d'une opération de greffage qui introduit une quantité supplémentaire de composé organique dans le produit durci. De plus, Vanderlinde ne suggère pas qu'un cobaltocène soit utilisé pour préparer ou pour polymériser ou pour durcir les compositions décrites ci-après.

Les particularités nouvelles de la présente invention sont que l'utilisation d'un catalyseur cobaltocène donne des compositions qui sont en un seul paquet, stables au stockage en l'absence d'oxygène et facilement durcies par simple exposition de la composition à une atmosphère d'oxygène, comme d'air ou d'oxygène pur. Les compositions selon la présente invention ont un avantage par rapport aux compositions à un seul constituant, à fonctionnalité acétoxy, durcies

par l'humidité, comme celles décrites dans le brevet des E.U.A. N° 3 035 016 au nom de Bruner et le brevet des E.U.A. N° 3 077 465 au nom de Bruner, en ce qu'il ne se dégage pas du tout de sous-produits corrosifs

5 durant le durcissement. Les compositions selon la présente invention sont sensiblement exemptes de tous sous-produits volatils durant la polymérisation ou le durcissement. Les compositions qui ne libèrent pas de sous-produits volatils comme celles qui utilisent

10 l'addition catalysée par le platine de groupes SiH à des groupes vinyle sont durcies de préférence par chauffage quand elles sont préparées dans des systèmes en un seul paquet. Ces systèmes en un seul paquet catalysés par le platine durcissent très lentement à la

15 température ambiante. Des durcissements rapides à la température ambiante exigent l'utilisation de systèmes en deux paquets tandis que les compositions selon la présente invention sont des systèmes en un seul paquet qui durcissent bien plus rapidement à la tempéra-

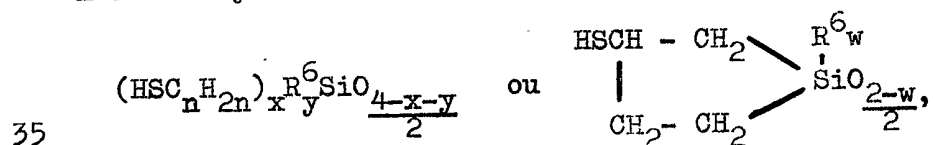
20 ture ambiante que les systèmes en un seul paquet catalysés au platine.

La présente invention concerne une composition, stable en l'absence d'oxygène, qui comprend un produit obtenu en mélangeant, substantiellement en

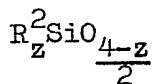
25 l'absence d'oxygène,

(A) 100 parties en poids d'au moins un organosiloxane à fonctionnalité mercapto, cet organosiloxane à fonctionnalité mercapto ayant une moyenne d'au moins deux mailles siloxanes à fonctionnalité

30 mercapto par molécule choisies parmi les mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto de la formule de maille moyenne



toutes autres mailles siloxanes présentes ayant la formule de maille moyenne



où

chaque R^2 est un radical hydroxyle ou un radical organique choisi parmi les radicaux R^6 et 3,3,3-trifluoropropyle,

Chaque R^6 est R^5 ou OR^1 ,

chaque R^5 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement ou un radical phényle,

chaque R^1 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement,

\underline{n} a une valeur de 2 à 4 inclusivement,

\underline{w} a une valeur de 0 à 1 inclusivement,

\underline{x} a une valeur de 1 à 2 inclusivement,

\underline{y} a une valeur de 0 à 2 inclusivement,

\underline{z} a une valeur de 0 à 3 inclusivement et la

somme de $\underline{x} + \underline{y}$ a une valeur de 1 à 3 inclusivement,

et le rapport du total des radicaux R^5 ,

$\text{HSC}_n\text{H}_{2n-}$, $\begin{array}{c} \text{HSCH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ et 3,3,3-trifluoropropyle aux

atomes de silicium dans l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto est compris entre 0,98/1 et 3,00/1;

(B) de 0 à 200 parties en poids d'au moins une charge; et

(C) une quantité catalytique d'un cobaltocène de formule $(R^3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^4)$ dans laquelle R^3 et R^4 sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

La présente invention concerne aussi un procédé pour former un produit de masse moléculaire plus élevée caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à (I) mélanger 100 parties en poids d'au moins un organosiloxane à fonctionnalité mercapto défini dans (A) ci-dessus et une quantité catalytique d'un cobaltocène défini en (C) ci-dessus pour former un mélange et (II) exposer ce mélange à l'oxygène. La présente invention concerne aussi le produit obtenu en

exposant à l'oxygène la composition ou le mélange ci-dessus.

Pour ce qui concerne la présente demande de brevet, le terme "oxygène" doit être compris comme désignant de l'oxygène gazeux qui peut être sous la forme d'oxygène gazeux pur ou d'oxygène atmosphérique. Les organosiloxanes à fonctionnalité mercapto seront appelés aussi mercapto-organosiloxanes et comprennent des disiloxanes, des trisiloxanes et des polysiloxanes constitués de mailles diloxanes, dont certaines sont à fonctionnalité mercapto. Des techniques pour mélanger des compositions qui sont sensibles à l'oxygène ou à l'humidité sont bien connues de l'homme de l'art. Des pétrins peuvent être utilisés pour des mercapto-organopolysiloxanes visqueux et des mélangeurs à faible cisaillement pour des compositions moins visqueuses.

La présente invention a deux aspects. L'un des aspects est un nouveau procédé pour polymériser ou durcir des organosiloxanes à fonctionnalité mercapto de manière à former des produits de masse moléculaire plus élevée. L'autre concerne la formation de compositions stables au stockage. En ce qui concerne le premier aspect, on expose simplement à l'oxygène un mélange de l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto et d'un cobaltocène. Ainsi, si la stabilité au stockage n'est pas nécessaire, l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto et le cobaltocène peuvent être mélangés ensemble en présence d'oxygène et on les laisse immédiatement polymériser ou durcir.

Quand on désire des compositions stables au stockage, on mélange les ingrédients en l'absence d'oxygène par des moyens bien connus quelconques. Le mode opératoire préféré consiste à mélanger les mercapto-organosiloxanes et la charge, s'il y en a une, sous une atmosphère d'azote sec. Le mélange peut être soumis ensuite à une dépression, comme à 30 mm de Hg, pendant un court laps de temps, de façon à éliminer tout oxygène

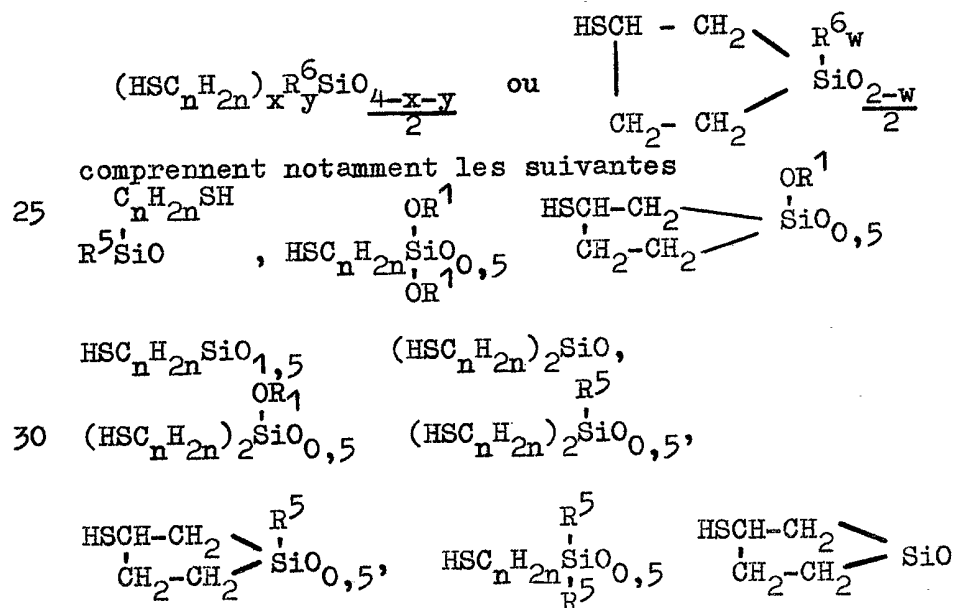
et toute eau emprisonnés. On peut alors ajouter le catalyseur cobaltocène, de préférence sous la forme d'une solution dans un solvant organique comme du toluène. Comme les cobaltocènes sont un peu sensibles à l'eau et à l'oxydation par l'oxygène (ces composés peuvent aussi absorber l'anhydride carbonique), il est préférable que les compositions soient sensiblement exemptes tant d'eau que d'oxygène afin de permettre une durée maximale de stockage. De petites quantités d'eau ne font que réduire légèrement la vitesse de durcissement tandis que la présence d'oxygène causera une gélification prématurée. En conséquence, les récipients utilisés pour conserver les compositions catalysées doivent être choisis avec soin de manière à éviter les matières suffisamment perméables à l'oxygène pour affecter notablement la stabilité au stockage.

Les substituants fixés sur des atomes de silicium peuvent être R^2 qui peut être un radical hydroxyle, R^6 ou 3,3,3-trifluoropropyle. R^6 peut être R^5 qui peut être choisi parmi les radicaux alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement tels que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et butyle, les radicaux phényle et les radicaux alcoxy de la formule OR^1 , dans laquelle R^1 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement, tel que méthoxy, éthoxy, isopropoxy et butoxy. Les substituants à fonctionnalité mercapto présents sous la forme de HSC_nH_{2n} - où n va de 2 à 4 peuvent être, par exemple, des radicaux bêta-mercaptoéthyle, gamma-mercaptoéthyle, 3-mercaptobutyle et 3-mercapto-2-méthylpropyle. Un autre substituant à fonctionnalité mercapto peut être un substituant 2-mercaptotétraméthylène, dont les deux extrémités de la molécule sont fixées sur le même atome de silicium.

Les mailles siloxanes ne contenant pas de groupes mercapto qui ont la formule de maille moyenne

$R_z^2 SiO_{\frac{4-z}{2}}$ peuvent être des mailles SiO_2 , des mailles mono-
 substituées telles que des mailles monométhylsiloxane,
 des mailles monoéthylsiloxane, des mailles monopropyl-
 5 siloxane, des mailles monobutylsiloxane ou des mailles
 monophénylsiloxane; des mailles disubstituées telles que
 des mailles diméthylsiloxane, des mailles diéthylsiloxane,
 des mailles diphénylsiloxane, des mailles phénylméthyl-
 siloxane, des mailles méthylbutylsiloxane, des mailles
 10 phényléthylsiloxane, des mailles 3,3,3-trifluoropropyl-
 méthylsiloxane et des mailles méthyl-isopropylsiloxane;
 et des mailles trisubstituées telles que des mailles
 triméthylsiloxane, des mailles phényldiméthylsiloxane,
 des mailles triéthylsiloxane, des mailles diphényl-
 15 méthylsiloxane, des mailles diphénylisopropylsiloxane,
 des mailles 3,3,3-fluoropropyl diméthylsiloxane, des
 mailles diphénylbutylsiloxane et des mailles triphényl-
 siloxane.

Les mailles siloxanes à fonctionnalité
 20 mercapto qui ont la formule de maille moyenne



où R^1 , R^5 et n ont les significations définies ci-
 35 dessus et de préférence n est 3. Les mercapto-organosi-

siloxanes utiles dans la présente invention contiennent une moyenne d'au moins deux mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto par molécule.

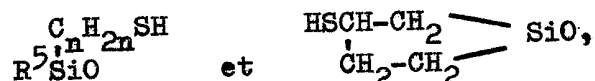
Les produits durcis de la présente invention
5 peuvent avoir des propriétés allant de celles de gels mous à celles d'élastomères et de résines dures. Les propriétés physiques telles que la dureté au duromètre et la dureté sont en relation avec la densité de réticulation. On peut faire varier la densité de
10 réticulation par plusieurs mécanismes. Un mécanisme consiste à régler le rapport des substituants organiques (total des substituants alcoyle, à fonctionnalité mercapto, 3,3,3-trifluoropropyle et phényle) liés par des liaisons Si-C au silicium. Généralement, plus le
15 rapport est bas, plus dur sera le produit durci quand toutes les autres variables, comme les types des substituants et la structure, sont maintenues inchangées. Un autre moyen pour faire varier la densité de réticulation consiste à augmenter le nombre de mailles
20 siloxanes à fonctionnalité mercapto par molécule dans le mercapto-organosiloxane.

Les compositions constituées seulement de mercapto-organosiloxanes qui contiennent une moyenne de seulement deux groupes mercapto par molécule sont généralement capables seulement d'un allongement de chaîne
25 lors d'une exposition à l'oxygène et produisent ainsi des gommes de masse moléculaire plus élevée qui pourraient trouver une utilité comme produits d'encapsulation. Des compositions contenant une moyenne de plus
30 de deux groupes mercapto par molécule sont capables de se polymériser en présence d'oxygène pour former des réseaux tridimensionnels qui peuvent aller de gels mous quand le nombre moyen de groupes mercapto par molécule est voisin de deux à des résines dures quand le
35 pourcentage molaire de mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto par rapport au nombre total de mailles siloxanes dans le mercapto-organosiloxane se rapproche

de 100%.

Les compositions selon la présente invention sont spécialement utiles pour former des produits élastomères à surfaces non-poisseuses qui sont produits par simple exposition de la composition à l'air. Des compositions durcissables en élastomères d'une grande variété de propriétés physiques peuvent être préparées facilement en choisissant les polydiorganosiloxanes à fonctionnalité mercapto appropriés.

Des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante utiles dans les compositions selon la présente invention sont des mercaptopolydiorganosiloxanes contenant des mailles siloxanes $R_2^5SiO_{0,5}$ ou $R_2^5(HO)SiO_{0,5}$ de blocage des extrémités et des mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto choisies dans le groupe constitué par



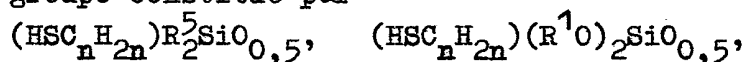
toutes autres mailles siloxanes étant des mailles R_2^5SiO , où R^5 et n sont tels que définis ci-dessus, le nombre moyen de mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto par molécule est supérieur à 2 et la masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante est inférieure à 400 000.

Des compositions constituées uniquement de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante peuvent donner des produits qui vont de gels mous à des élastomères et des résines dures quand elles sont exposées à l'oxygène.

Quand les mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante sont utilisés comme seul type de mercapto-organosiloxane dans des compositions durcissables en élastomères, il est préféré que R^5 soit un groupe méthyle, que n soit 3 et que le mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante ait une masse moléculaire moyenne en nombre de moins de 100 000 et contienne un nombre suffisant de mailles siloxanes à

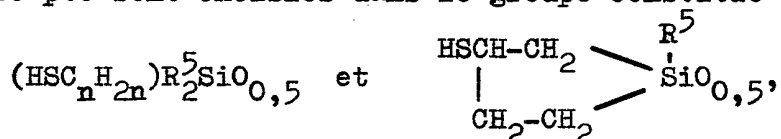
fonctionnalité mercapto pour qu'il en résulte un pourcentage en poids de groupes mercapto compris entre 0,1 et 2,5% par rapport au poids total de mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante.

- 5 Des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité terminale utiles dans des compositions élastomères des types produits d'étanchéité, gels et gommes comme polymères d'allongement de chaîne sont des mercaptopolydiorganosiloxanes contenant des mailles
10 siloxanes à fonctionnalité mercapto choisies dans le groupe constitué par



- 15
$$\begin{array}{c} \text{HSCH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{R}^5 \\ \diagdown \end{array} \text{SiO}_{0,5} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \text{HSCH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{OR}^1 \\ \diagdown \end{array} \text{SiO}_{0,5}$$

toutes autres mailles étant R_2^5SiO , où R^5 , R^1 et n sont tels que définis ci-dessus et la masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité terminale est inférieure à 400 000. De
20 préférence, les mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto sont choisies dans le groupe constitué de

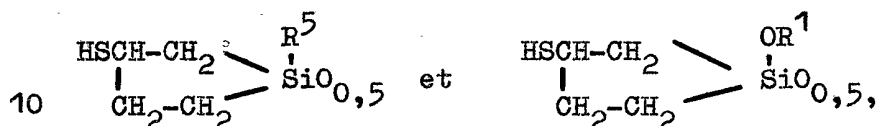
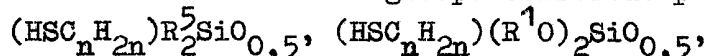


- 25 où R^5 et R^1 sont chacun un groupe méthyle, $n = 3$, la masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopolydiorganosiloxane est inférieure à 100 000 et le pourcentage en poids de groupes mercapto présents est compris entre 0,07 et 0,5% par rapport au poids total de mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité terminale.
30 La polymérisation de structures à fonctionnalité terminale seulement produit en général des gommes parce que seulement un allongement linéaire de chaîne est possible.

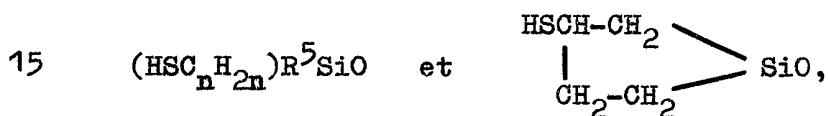
- 35 Un autre type de mercaptopolydiorganosiloxane utile dans des compositions selon la présente invention est un mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité

terminale qui contient aussi des mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto pendante (que l'on appelle ci-après mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hydride). Ces mercaptopolydiorganosiloxanes contiennent

5 deux mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto terminale choisies dans le groupe constitué par



et au moins une maille siloxane à fonctionnalité mercapto choisie dans le groupe constitué par les mailles siloxanes des formules



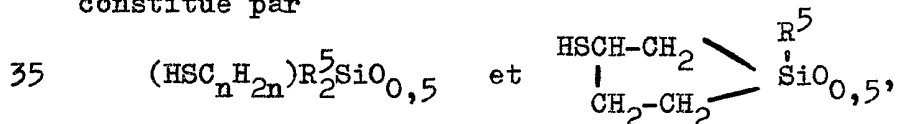
toutes autres mailles siloxanes étant R_2^5SiO , où R^1 , R^5 et n sont tels que définis ci-dessus et la masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopolydiorganosiloxa-

20 ne est inférieure à 400 000. Les compositions constituées uniquement de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hydride peuvent donner des produits dont les propriétés vont de celles de gels mous à celles d'élastomères et de résines dures quand elles

25 sont exposées à l'oxygène.

Les mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hybride sont très souples d'emploi et peuvent être utilisés comme seul type de mercaptopolydiorganosiloxane dans des compositions qui durcissent en

30 élastomères. Dans de telles compositions, il est préféré que les mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto terminale soient choisies dans le groupe constitué par



où R^1 et R^5 sont chacun un groupe méthyle et le

mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité hydride a une masse moléculaire moyenne en nombre de moins de 100 000 et contient un nombre suffisant de mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto pour qu'il en résulte un pourcentage en poids de groupes mercapto compris entre 0,1 et 3% par rapport au poids total de mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité hybride. On peut produire des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hydride qui durcissent pour donner des produits élastomères dont les propriétés vont de celles de produits mous ayant de grands allongements à celles de produits durs ne s'allongeant pas facilement, par réglage de la masse moléculaire et/ou du pourcentage en poids de groupes mercapto dans le mercaptopolydiorganosiloxane.

On peut utiliser des mélanges de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante et à fonctionnalité terminale pour obtenir des produits dont les propriétés vont de celles de gels mous à celles de résines dures, ou de celles de gommes à celles de caoutchoucs durs. De même, on peut modifier aussi les propriétés de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hybride en les mélangeant avec des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité terminale.

Pour l'obtention de mélanges qui durcissent en élastomères, il est préféré d'utiliser des mercaptopolydiorganosiloxanes compris dans les catégories préférées mentionnées ci-dessus pour les mercaptopolydiorganosiloxanes à utiliser. Ainsi, un mélange de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante et à fonctionnalité terminale contiendra au moins 0,1%, mais de préférence moins de 2,5% en poids de groupes mercapto, par rapport au poids total des mercaptopolydiorganosiloxanes dans le mélange, tandis qu'un mélange de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hybride et à fonctionnalité terminale contiendra au moins 0,1%, mais moins de 3% en poids de groupes mercapto par rapport au poids

total des mercaptopolydiorganosiloxanes dans le mélange.

- Les procédés pour préparer les mercaptopolydiorganosiloxanes ci-dessus sont bien connus dans la technique. Un procédé pour préparer un type de mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante contenant des mailles siloxanes $(\text{HSC}_n\text{H}_{2n})\text{R}^5\text{SiO}$ et $\text{R}_2^5\text{SiO}_{0,5}$ est enseigné par Viventi dans le brevet des E.U.A. N° 3 346 405. Un autre procédé est enseigné dans le brevet de Bokerman et autres décrit précédemment. Des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante contenant des mailles siloxanes $(\text{HSC}_n\text{H}_{2n})\text{R}^5\text{SiO}$ et $(\text{HO})\text{R}_2^5\text{SiO}_{0,5}$ peuvent être produits en modifiant les procédés de Viventi ou de Bokerman et autres ci-dessus. Par exemple, de tels mercaptopolydiorganosiloxanes à groupes terminaux hydroxyle peuvent être produits en omettant l'addition du triorganochlorosilane dans le mélange réactionnel dans le procédé enseigné par Viventi. LeGrow, dans le brevet des E.U.A. N° 3 655 713, enseigne un procédé pour préparer des types de mercaptopolydiorganosiloxanes tant à fonctionnalité pendante qu'à fonctionnalité terminale contenant des mailles siloxanes possédant des substituants 2-mercaptopotétraméthylène.

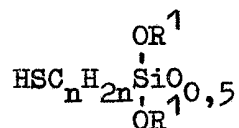
- On connaît plusieurs procédés pour produire des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité terminale contenant des mailles siloxanes $(\text{HSC}_n\text{H}_{2n})\text{R}_2^5\text{SiO}_{0,5}$. Un procédé fait intervenir l'utilisation d'un disiloxane portant un radical mercaptoalcoyle lié au silicium, comme le sym-tétraméthylbis(3-mercaptopropyl)disiloxane, et d'un polydiorganosiloxane cyclique comme l'octaméthylcyclotétrasiloxane. Des quantités appropriées du disiloxane à fonctionnalité mercapto et du polydiorganosiloxane cyclique sont chauffées ensemble avec un catalyseur acide comme de l'acide trifluorométhanesulfonique pendant 3 à 8 heures. Le mélange est ensuite neutralisé et on recueille le polydiorganosiloxane à groupes terminaux mercapto.

- On peut préparer des polymères à fonctionnalité hydride en utilisant les mêmes types de composés et de techniques que décrit ci-dessus pour la production de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité terminale en
- 5 ajoutant un mercaptopolydiorganosiloxane cyclique comme $\left[\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO} \right]_4$ au mélange réactionnel de façon à introduire des groupes à fonctionnalité pendante dans le mercaptopolydiorganosiloxane. De même, les composés et les techniques utilisés pour préparer
- 10 des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante peuvent être utilisés pour préparer des types à fonctionnalité hybride en substituant des mailles de blocage des extrémités à fonctionnalité mercapto, qui peuvent être introduites sous la forme d'un
- 15 disiloxane tel que le sym-tétraméthyl bis(3-mercaptopropyl)disiloxane, à la place de mailles non-fonctionnelles de blocage des extrémités, comme celles introduites sous la forme d'hexaméthylidisiloxane, dans le mélange réactionnel.
- 20 Des mercaptopolydiorganosiloxanes cycliques peuvent être préparés par divers procédés, dont l'un comporte la préparation du chloroalcoylsilane correspondant, comme le 3-chloropropylméthylchlorosilane, et l'hydrolyse des silanes pour former un mélange de poly-
- 25 diorganosiloxanes linéaires et cycliques. Si on le désire, on peut modifier le rapport des polydiorganosiloxanes cycliques aux polydiorganosiloxanes linéaires par chauffage en présence d'un catalyseur acide pendant un certain temps, durant lequel on élimine par distilla-
- 30 tion une partie des polydiorganosiloxanes cycliques formés de manière à déplacer l'équilibre de la réaction dans la direction qui favorise la formation de polydiorganosiloxanes cycliques. Ensuite, par exemple, Viventi enseigne que l'on peut faire réagir les chloro-
- 35 alcoyldiorganosiloxanes avec du sulfhydrate de sodium pour produire des mercaptopolydiorganosiloxanes. Des silanes à fonctionnalité mercapto contenant des groupes

alcoxy comme le 3-mercaptopropylméthyldiméthoxysilane peuvent aussi être hydrolysés à 40-50°C environ en présence d'un catalyseur acide et soumis à un stripping sous vide à 120°C pour élimination de l'alcool et des autres substances volatiles indésirables produites. De tels mélanges peuvent aussi être appelés, par exemple, l'hydrolysate 3-mercaptopropylméthyldiméthoxylique du 3-mercaptopropylméthoxydiméthoxysilane. D'autres moyens pour préparer des mercaptopolydiorganosiloxanes cycliques seront évidents pour l'homme de l'art.

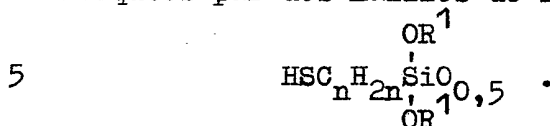
La production d'un type de résines d'organosiloxane à fonctionnalité mercapto par l'hydrolyse partielle de silanes tels que $\text{HSC}_n\text{H}_{2n}\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ et $\text{R}_2^5\text{Si}(\text{OR}^1)_2$ est démontrée aussi par le brevet de Viventi. De même, on obtient des résines d'organosiloxane à fonctionnalité mercapto quand il y a un nombre suffisant de mailles siloxanes telles que $\text{R}^5\text{SiO}_{1,5}$ dans les mercapto-organosiloxanes décrits dans le brevet de LeGrow. Les brevets de Viventi, de LeGrow et de Bokerman et autres enseignent la préparation de mercaptoorganosiloxanes utiles dans les compositions selon la présente invention.

Des mercaptopolydiorganosiloxanes qui contiennent des mailles de blocage des extrémités de la formule



peuvent être préparés en faisant réagir un polydiorganosiloxane à groupes terminaux hydroxyle et un (mercaptoalcoyl)trialcoxysilane de la formule $\text{HSC}_n\text{H}_{2n}\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ en présence de catalyseurs solides hydroxyde de potassium ou silanolate de potassium. Le catalyseur silanolate de potassium est préféré pour des polydiorganosiloxanes de plus forte viscosité. Le (mercaptoalcoyl)trialcoxysilane est utilisé de préférence en excès d'environ 10 moles pour cent par rapport aux

quantités stoechiométriques. Le produit résultant est essentiellement un polydiorganosiloxane à extrémités bloquées par des mailles de la formule



Il peut y avoir de petites quantités de mailles dans lesquelles deux groupes SiOH ont réagi avec une molécule de (mercaptoalcoyl)trialcoxysilane, mais ces quantités sont assez petites pour que le caractère du polydiorganosiloxane à extrémités bloquées ne soit pas notablement altéré.

Des compositions ayant diverses propriétés peuvent être préparées en utilisant les mercaptopolydiorganosiloxanes ci-dessus. Généralement, l'utilisation de seulement les mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante donne des élastomères ayant des modules plus élevés que les compositions qui comprennent en outre des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité terminale. Ces dernières donnent des élastomères ayant de plus bas modules qui sont ainsi capables d'un allongement bien plus grand avant que la composition durcie ne se déchire. Comme résultat, l'utilisation de seulement des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante donne des produits d'étanchéité durcis qui s'allongent moins facilement et sont donc utiles principalement quand il n'y a que de petits mouvements dans le joint à rendre étanche. Des combinaisons des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante ou hybride et à fonctionnalité terminale sont préférées quand on désire des compositions d'étanchéité élastomères pour la construction à utiliser dans des applications où il y a des mouvements relativement importants dans les joints comme conséquence des variations de température, bien que de telles compositions puissent être utilisées aussi dans de nombreuses autres applications de produits d'étanchéité. Les compositions qui

durcissent en donnant des élastomères ayant des allongements à la rupture supérieurs à 100 pour cent et un module à 100 pour cent d'allongement compris entre 210 et 415 kilopascals (kPa) sont appelées quelquefois produits d'étanchéité élastomères à bas module. L'utilisation de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hybride seulement, de mélanges de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante et à fonctionnalité terminale ou de mélanges de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité hybride et à fonctionnalité terminale peut donner un produit d'étanchéité élastomère à bas module présentant une excellente adhérence sans couche d'apprêt sur un grand nombre de subjectiles dans la construction. Pour préparer de telles compositions d'étanchéité élastomères à bas module, il est préféré que les mercaptopolydiorganosiloxanes utilisés soient ceux décrits ci-dessus dans lesquels R^1 et R^5 sont des groupes méthyle, n est 3, la masse moléculaire moyenne des mercaptopolydiorganosiloxanes utilisés est inférieure à 100 000 et le pourcentage en poids de groupes mercapto présents dans le mercaptopolydiorganopolysiloxane à fonctionnalité hybride ou présents dans le mélange total est compris entre 0,1 et 0,45% en poids. Il y a lieu de noter que des élastomères durcis ayant des modules supérieurs, spécialement ceux préparés avec des mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité pendante seulement, n'ont pas une adhérence exceptionnellement bonne aux subjectiles et peuvent exiger l'utilisation de couches d'apprêt dans certaines applications.

Des charges peuvent être utilisées avec les compositions selon la présente invention, mais ne sont pas nécessaires. Des charges diluantes peuvent être utilisées de préférence à raison de 10 à 200 parties en poids pour 100 parties en poids de mercaptoorganosiloxane, spécialement dans les compositions d'étanchéité élastomères. Des charges diluantes appropriées peuvent être du bioxyde de titane, du carbonate de calcium, du talc,

de l'argile, du quartz broyé ou pilé, de la terre de diatomées, une charge fibreuse comme du verre ou de l'amiante, etc.. Des charges renforçantes comme de la silice fumée, de la silice fumée ayant subi un traitement de surface, du noir de carbone, etc., peuvent aussi être utilisées. Ainsi qu'il est bien connu dans la technique, les charges renforçantes ne peuvent pas être utilisées en quantité aussi grande que les charges diluantes, ainsi toute composition comprenant de telles charges ne contiendra pas plus de 70 parties en poids de charge renforçante pour 100 parties en poids des mercaptoorganosiloxanes et de préférence de 5 à 30 parties. Des charges diluantes peuvent aussi être incluses dans des compositions contenant des charges renforçantes à raison de jusqu'à 200 parties en poids pour 100 parties en poids des mercaptoorganosiloxanes moins la quantité de charge renforçante présente, du moment que la capacité des mercaptopolydiorganopolysiloxanes d'accepter de telles quantités de charge n'est pas dépassée. D'autres additifs tels que des pigments colorants, des ignifugeants, etc., sont envisagés aussi comme étant utiles dans la présente invention. Comme l'action catalytique du cobaltocène est influencée par l'eau, il est préféré que toutes charges ou tous additifs soient sensiblement exempts d'eau pour assurer une durée maximale de conservation. Des essais courants peuvent déterminer l'effet de charges et d'additifs sur la durée de conservation.

Les cobaltocènes envisagés comme étant utiles comme catalyseurs dans la mise en oeuvre de la présente invention sont le cobaltocène ou dicyclopentadiényl cobalt, $(C_5H_5)Co(C_5H_5)$, et des dérivés à groupes cyclopentadiényle substitués tels que $(CH_3C_5H_4)Co(C_5H_5)$ et $(CH_3C_5H_4)Co(C_5H_4CH_3)$. La quantité de catalyseur nécessaire n'est pas critique. On peut utiliser n'importe quelle quantité catalytique qui polymérisera ou durcira suffisamment les compositions en présence d'oxygène

avec obtention d'un produit satisfaisant pour l'utilisation finale désirée. Une modification de la quantité de catalyseur peut modifier la vitesse de polymérisation ou de durcissement et peut modifier les propriétés du produit, spécialement dans les élastomères. On a trouvé qu'un intervalle de 0,01 à 6 parties en poids de composé pour 100 parties en poids des mercaptoorganosiloxanes présents est préféré. Le catalyseur préféré est le cobaltocène. Pour des compositions d'étanchéité élastomères, on préfère de 0,08 à 0,30 partie en poids de cobaltocène pour 100 parties en poids de mercaptoorganosiloxanes présents.

Comme indiqué ci-dessus, les cobaltocènes sont oxydés par l'air et peuvent absorber l'anhydride carbonique. L'eau semble réduire aussi un peu l'activité catalytique des composés et entraîne un plus long temps de durcissement. Ainsi, il est préférable de dissoudre les cobaltocènes dans un solvant organique non-polaire comme du toluène. On a utilisé avec de bons résultats une solution à 8% en poids de cobaltocène dans le toluène. Les cobaltocènes sont connus dans la technique et des procédés pour leur préparation peuvent être trouvés dans la documentation technique publiée comme dans un article de Green, Pratt et Wilkinson, "A New Type of Transition Metal-Cyclopentadiene Compound", Journal of the Chemical Society, pages 3753 à 3767 (1959) qui enseigne la production de cobaltocènes utiles dans la présente invention.

On pense que les compositions selon la présente invention se polymérisent ou durcissent pour former des produits de masse moléculaire plus élevée pour la formation de liaisons disulfure (-SS-) lors de l'exposition à l'hydrogène sous l'action du catalyseur cobaltocène.

Les compositions se polymérisent ou durcissent rapidement à la température ambiante et semblent durcir à partir de la surface en contact avec l'oxygène

et vers l'intérieur. On a trouvé que des compositions d'étanchéité élastomères durcissent jusqu'à une épaisseur de 0,3 cm en 5 heures et jusqu'à une épaisseur de 2,5 cm en quatorze jours. Le chauffage accélérera le durcissement de la même manière que la plupart des réactions chimiques sont accélérées par une élévation de température. Les compositions contenant de petites quantités de groupes mercapto, comme celles contenant moins de 2% en poids de groupes mercapto, sont sensiblement exemptes d'odeur désagréable. Quand on les compare à des produits d'étanchéité durcissant à l'humidité qui libèrent de l'acide acétique durant le durcissement, comme ceux qu'on trouve dans les brevets des E.U.A. N° 3 035 016 et 3 077 465, les compositions selon la présente invention sont non-corrosives pour le subjectile et ne libèrent pratiquement pas de sous-produits volatils de durcissement. La réaction de polymérisation exige seulement la présence d'oxygène qui est facilement disponible en provenance de l'atmosphère. Dans la mise en oeuvre de la présente invention, un fabricant peut choisir des polymères et des charges qui en même temps que la quantité appropriée de catalyseur donneront divers produits tels que des gels d'encapsulation, des résines dures, des revêtements et des produits d'étanchéité élastomères spécialement utiles.

Les exemples non-limitatifs suivants montreront bien comment la présente invention peut être mise en oeuvre.

30 EXEMPLE 1 :

Pour illustrer l'utilité de la présente invention dans la formation de produits d'étanchéité élastomères, on prépare la composition suivante. On prépare en utilisant le mode opératoire suivant un mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante qui est un copolymère à groupes terminaux triméthylsiloxyle de mailles diméthylsiloxane et 3-mercaptopropylméthylsiloxane.

On introduit les ingrédients suivants dans un récipient de 22 litres à trois tubulures équipé d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur à reflux : 51,5 grammes d'hexaméthylidisiloxane et 256 grammes de l'hydrolysat 3-mercaptopropylméthylique de 3-mercaptopropyldiméthoxysilane. On chauffe le contenu en l'agitant et avec purge à l'azote gazeux sec à 65°C. A 65°C, on ajoute 2 cm³ d'acide trifluorométhanesulfonique. On ajoute ensuite dans le ballon, en une période de deux heures, 2 litres (1900 grammes) d'un mélange de polydiméthylsiloxanes cycliques ayant la formule moyenne (Me₂SiO)_n. Le mélange trouble est chauffé à 80°C, on ajoute 9,2 cm³ d'acide trifluorométhanesulfonique et on maintient le mélange à cette température jusqu'à ce que le mélange devienne clair (30 minutes environ). A ce moment, on ajoute rapidement 16 793 grammes du mélange de polydiméthylsiloxanes cycliques ci-dessus au mélange réactionnel dans le récipient en une période de 15 minutes. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel se mettre en équilibre en agitant le mélange à 80°C pendant 16 heures supplémentaires. On ajoute ensuite 1,14 gramme d'eau distillée et on laisse le mélange se mettre en équilibre pendant encore 8 heures à 80°C. On refroidit ensuite le mélange de réaction et on ajoute 112 grammes de bicarbonate de sodium pour neutraliser le catalyseur acide. On dilue ensuite le mélange de réaction avec un volume égal de toluène pour faciliter la filtration et on le filtre à travers un filtre à charbon de bois. Les matières volatiles sont ensuite chassées par distillation du filtrat par chauffage à une pression d'environ 5 mm de mercure jusqu'à ce que la température de la matière laissée dans le récipient atteigne 155°C. Le mercaptopolydiorganosiloxane (appelé ci-après polymère A) obtenu après élimination de la portion volatile a une viscosité de 38,93 Pa.s (Pascal.secondes) à 25°C et contient 0,41% en poids de groupes mercapto. On détermine

analytiquement le pourcentage en poids de groupes mercapto en utilisant l'essai de titrage à l'iode décrit par Critchfield, Organic Functional Group Analysis, MacMillan Co., NY, page 166 (1963). Le polymère A a une
5 masse moléculaire moyenne en nombre de 80 500 comme déterminé par analyse chromatographique par passage rapide à travers un gel en utilisant des étalons de référence polydiméthylsiloxane.

On prépare une matière de base en broyant
10 100 parties en poids du polymère ci-dessus avec 150 parties en poids d'une charge formée de carbonate de calcium dans un broyeur à trois cylindres. On place ensuite cette matière de base dans un tube SemKit[®] (SemKit est une marque déposée de Semco, Inc., une branche de
15 Products Research and Chemical Corp., Glendale, CA, fournissant commercialement le tube) qui est un cylindre ayant l'aspect d'un tube couramment utilisé pour des produits d'étanchéité qui contient un moyen pour agiter le contenu et est prévu pour être mis sous vide
20 afin d'éliminer les matières volatiles des compositions placées à l'intérieur du tube. Comme la matière de base a été broyée en présence d'air, on désaère la matière de base en la mettant sous un vide de 30 mm de mercure pendant 30 minutes. On bouche ensuite le tube.
25 On injecte dans les tubes SemKit[®] fermés diverses quantités, comme indiqué dans le Tableau I, de catalyseur cobaltocène, $(C_5H_5)Co(C_5H_5)$, sous la forme d'une solution à 8% en poids dans le toluène et on utilise l'agitateur pour incorporer uniformément le catalyseur
30 dans la matière de base.

Par exposition à l'air à la température ambiante (22°C), les compositions forment rapidement une peau superficielle (temps de formation d'une peau)
et deviennent non-poisseuses au toucher avec une feuille
35 de polyéthylène en moins d'une heure. Les quantités de catalyseur et les propriétés de la composition durcie pendant 7 heures à la température ambiante sont indiquées

dans le Tableau I. On détermine la dureté au duromètre selon la norme ASTM D-2240, avec les résultats rapportés en dureté Shore A, tandis que la résistance à la traction, l'allongement et le module à 100 pour cent d'allongement sont déterminés conformément à la norme ASTM D-412.

EXEMPLE 2 :

On illustre l'utilisation de mercaptopolydiorganosiloxanes à fonctionnalité tant pendant que terminale pour produire une composition d'étanchéité à bas module utilisable comme produit d'étanchéité dans la construction. Les compositions durcies présentent une excellente adhérence, sans couche d'apprêt, sur le verre, le béton et des métaux comme l'aluminium.

On prépare selon le mode opératoire suivant un mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité terminale qui est un polydiméthylsiloxane à groupes terminaux 3-mercaptopropyl diméthylsiloxyl (appelé ci-après Polymère B). On introduit les ingrédients suivants dans un ballon de 5 litres à 3 tubulures équipé d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un tube de barbotage d'azote : 2988,9 grammes (environ 3136 cm³) du même type de mélange de polydiméthylsiloxanes cycliques que celui utilisé dans l'exemple 1 et 11,06 grammes de sym-tétraméthylbis(3-mercaptopropyl)disiloxane. On agite le contenu et on effectue une purge à l'azote gazeux sec tout en chauffant à 65°C. A une température constante de 65°C, on ajoute 1,77 cm³ d'acide trifluorométhanesulfonique. Après 4,6 heures de réaction en présence du catalyseur acide, on ajoute au contenu 6 microgouttes (environ 0,06 gramme) d'eau distillée. Après encore 1,9 heure à 65°C, on neutralise le mélange avec 17,7 grammes de bicarbonate de sodium et on l'agite à l'air toute une nuit à la température ambiante. On dilue le mélange avec un volume égal de toluène, on le filtre sous pression et on le distille sous vide pour éliminer la matière volatile à une pression de moins

de 1 mm de mercure à une température du ballon de 150°C. Le Polymère B contient 0,14% en poids de groupes mercapto, a une viscosité de 41,01 Pa.s à 25°C et a une masse moléculaire moyenne en nombre de 49 600.

5 Le mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante utilisé dans cet exemple provient d'un lot différent de Polymère A qui contient 0,41% en poids de groupes mercapto, a une viscosité de 40,10 Pa.s à 25°C et a une masse moléculaire moyenne en nombre de
10 104 000.

Les échantillons utilisés dans cet exemple sont préparés selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. On prépare une matière de base en utilisant 87 parties de Polymère B, 13 parties du mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante ci-dessus et 150 parties d'une charge formée de carbonate de calcium. Les quantités de catalyseur ajoutées à cette matière de base sont indiquées dans le Tableau II. Les compositions catalysées sont ensuite extrudées et
15 durcies pendant 7 jours à la température ambiante en présence d'air avant détermination des propriétés physiques des compositions d'étanchéité durcies.
20

EXEMPLE 3 :

On utilise diverses quantités de catalyseur
25 cobaltocène afin de déterminer la quantité optimale de catalyseur nécessaire pour la préparation de compositions d'étanchéité à bas module pour la construction à partir de la composition utilisée dans l'exemple 2. On prépare une matière de base en utilisant 87 parties
30 d'un mercapto polydiméthylsiloxane à fonctionnalité terminale de la même structure générale que le polymère B, mais provenant d'un lot différent, qui contient 0,1% en poids de groupes mercapto et a une viscosité de 37,80 Pa.s à 25°C. On utilise le même type et la
35 même quantité de mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante (d'un lot différent, avec une viscosité et un pourcentage en poids de groupes mercapto

presque identiques) et de charge que dans l'exemple 2. On ajoute à cette matière de base quatre quantités différentes de catalyseur et les propriétés obtenues sont résumées dans le Tableau III.

5 EXEMPLE 4 :

Pour illustrer la formation d'une résine en durcissant des compositions selon la présente invention, on prépare un hydrolysate 3-mercaptopropylméthyllique de 3-mercaptopropyldiméthoxysilane dans lequel le
10 pourcentage en poids de groupes mercapto est de 24,6 et la viscosité à 25°C est de 0,08 Pa.s. On mélange 20 grammes de cet hydrolysate avec 2,5 grammes d'une solution à 8% en poids de cobaltocène dans du toluène et on expose le mélange à l'air à la température
15 ambiante. Après 10 heures d'exposition à l'air, une couche d'environ 0,25 mm d'épaisseur de matière fortement réticulée s'est formée sur la surface. Après trois jours à la température ambiante, une couche cassante d'environ 1,4 mm d'épaisseur s'est formée tandis
20 que la viscosité du liquide exposé est relativement inchangée. Après 6 jours, la couche durcie a environ 1,8 mm d'épaisseur. On peut s'attendre à ce qu'un chauffage accélère beaucoup le durcissement. Généralement, les pellicules protectrices de revêtement ont
25 des épaisseurs comprises entre 0,1 et 0,50 mm suivant l'application. Ainsi, des couches minces de cette composition pourraient être utilisées pour former un revêtement résineux sur un support.

EXEMPLE 5 :

30 On étudie la vitesse de durcissement de produits d'étanchéité selon la présente invention en mesurant l'épaisseur de compositions d'étanchéité durcies en fonction du temps. On utilise des récipients cylindriques en verre transparents d'une capacité d'en-
35 viron 15 cm³ et d'un diamètre extérieur de 1,9 cm. Une composition d'étanchéité à bas module, la même que la Composition A de l'exemple 3, est extrudée dans

ces récipients de manière que la surface soit laissée exposée à l'air et que l'épaisseur de la couche durcie puisse être observée par le côté. Les compositions sont laissées exposées à l'air à la température ambiante 5 (22°C) et l'épaisseur des compositions durcies après divers laps de temps est résumée ci-dessous :

	Temps	Epaisseur (mm)
	0	0
10	2 heures	1,6
	5 heures	3,2
	20 heures	6,4
	2 jours	9,5
	5 jours	15,9
15	12 jours	23,8
	14 jours	25,4
	20 jours	30,2
	23 jours	33,3

L'expérience ci-dessus montre que la composition durcit de la surface exposée à l'air vers 20 l'intérieur.

Les résultats ci-dessus montrent aussi un avantage important présenté par ces produits d'étanchéité par rapport à des produits d'étanchéité en un 25 seul paquet vulcanisables à la température ambiante (RTV) couramment disponibles. Les produits d'étanchéité RTV durcis par l'humidité mettent au moins un jour pour durcir à une épaisseur de 3,2 à 4,6 mm et peuvent mettre plusieurs semaines pour durcir à une épaisseur 30 de 12,7 mm. Les résultats ci-dessus montrent qu'une épaisseur de 1,6 mm peut être obtenue en 2 heures, une épaisseur de 6,4 mm en 20 heures et une épaisseur de 25,4 mm en deux semaines. Ainsi, des vitesses de durcissement à la température ambiante sensiblement plus 35 grandes peuvent être obtenues en utilisant des compositions selon la présente invention.

EXEMPLE 6 :

On étudie la durée de conservation de compositions catalysées. La composition utilisée dans l'étude est la même composition que celle utilisée dans la Composition B de l'exemple 3. La composition utilisée est enfermée dans un certain nombre de tubes en aluminium identiques du type pour pâte dentifrice et des échantillons sont conservés à la température ambiante (22°C) et dans une étuve à 70°C. Une petite quantité de catalyseur est perdue dans l'opération de mélange et lors de l'introduction des échantillons dans les tubes. Toutefois, les propriétés à l'état durci ne sont pas notablement altérées, de sorte que l'on continue les essais. Après vieillissement pendant un certain laps de temps, les contenus des tubes scellés sont extrudés à la température ambiante en présence d'air et on note le temps de durcissement hors-poisie et le temps de formation d'une peau. Après 7 jours à la température ambiante, on détermine les propriétés des compositions durcies et les résultats sont résumés dans le Tableau IV.

D'après les résultats donnés dans le Tableau IV, on voit que le stockage a plus d'influence sur le temps de durcissement hors-poisie que sur le temps de formation d'une peau. Les autres propriétés changent peu avec le temps. Sur la base de l'expérience antérieure, les résultats de stabilité à l'étuve indiquent que les compositions auraient une durée de conservation de plus d'un an dans des tubes en aluminium.

EXEMPLE 7 :

On prépare par le mode opératoire suivant un polymère mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité hybride. On introduit 3,8 grammes de sym-tétraméthyl bis(3-mercaptopropyl)-disiloxane et 1,35 gramme de l'hydrolysate 3-mercaptopropylméthylique de 3-mercaptopropylméthyldiméthoxysilane dans un ballon de 2 litres à 3 tubulures équipé d'un agitateur, d'un condenseur

- à reflux et d'un thermomètre. On ajoute ensuite 100 cm³ (environ 95 grammes) d'un mélange de polydiméthylsiloxanes cycliques ayant la formule moyenne $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{SiO}]_n$ et le mélange trouble est agité tandis qu'on le chauffe à 65°C. A 65°C, on ajoute 0,59 cm³ (environ 1 gramme) d'acide trifluorométhanesulfonique, on porte la température à 85°C et on la maintient à ce niveau pendant 15 minutes. A ce moment, le mélange devient clair. On ajoute alors lentement 944 cm³ (environ 899 grammes) du mélange de polydiméthylsiloxanes cycliques ci-dessus en une période d'une heure tandis que le mélange réactionnel agité est maintenu à 85°C. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange se mettre en équilibre en l'agitant pendant 6 heures supplémentaires à 85°C. On refroidit ensuite le mélange de réaction et on ajoute 5,9 grammes de bicarbonate de sodium pour neutraliser le catalyseur acide. On enlève ensuite le mélange de réaction et on réduit sa viscosité au moyen d'un volume égal de toluène de façon à faciliter la filtration et on le filtre à travers un filtre à charbon de bois. On chasse les matières volatiles par distillation du mélange de réaction par chauffage sous une pression de moins de 2 mm de mercure et en recueillant le distillat jusqu'à ce que la température du ballon atteigne 150°C. Le produit mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité hybride obtenu a une viscosité de 38,4 Pa.s à 25°C, contient 0,13% en poids de groupes mercapto et est un copolymère à groupes terminaux 3-mercaptopropylméthylsiloxane de mailles diméthylsiloxane et 3-mercaptopropylméthylsiloxane. La masse moléculaire moyenne en nombre du produit déterminée par analyse chromatographique par passage rapide à travers un gel en utilisant des étalons de référence de polydiméthylsiloxane est de 65 600.
- On prépare une composition d'étanchéité à bas module en utilisant le mode opératoire SemKit[®] décrit dans l'exemple 1. La composition est la suivante:

- 100 parties en poids du polymère à fonctionnalité hydride préparé ci-dessus; 150 parties d'une charge formée de carbonate de calcium; et 2 parties d'une solution à 8% en poids de cobaltocène dans du toluène. Quand un
- 5 échantillon de cette composition est extrudé en présence d'air à la température ambiante (22°C), on observe un temps de formation de peau de 5 minutes et un temps de durcissement hors-poisie de 11 minutes. Après sept jours d'exposition à l'air à la température ambiante, la
- 10 composition durcie présente les propriétés physiques suivantes : dureté au duromètre (Shore A) : 18; résistance à la traction : 827 kPa; allongement à la rupture : 1280%; et module à 100% d'allongement : 345 kPa. Des échantillons soumis à des essais d'adhérence
- 15 présentent une bonne adhérence, sans couche d'apprêt, sur des supports tels que de l'acier laminé à froid.

TABLEAU I
Compositions d'étanchéité élastomère

	Composition Parties ¹ de (C ₅ H ₅) ₂ Co	Temps de formation d'une peau (minutes)	Temps de durcisse- ment hors- poisse (minutes)	Dureté au du- romètre (Shore A)	Résistance à la trac- tion (kPa)	Allon- gement (%)	Module à 100% d'allongement (kPa)
A	0,040 (0,10)	4	10	33	793	250	724
B	0,024 (0,06)	8	30	30	814	300	724
C	0,008 (0,02)	~ 20	~ 40	16	745	650	345

1) Parties de catalyseur pour 100 parties de matière de base, ajoutées sous la forme d'une solution à 8% en poids dans le toluène. Les nombres entre parenthèses sont les parties de catalyseur ajoutées pour 100 parties de mercaptopolydiorganosiloxane.

TABLEAU II

Compositions d'étanchéité élastomères à bas module

Composition Parties ¹ de (C ₅ H ₅) ₂ Co	Temps de formation d'une peau (minutes)	Temps de durcisse- ment hors- poisse (minutes)	Dureté au du- romètre (Shore A)	Résistance à la trac- tion (kPa)	Allon- gement (%)	Module à 100% d'allongement (kPa)	
A	0,12	6	18	15	621	1360	241
B	0,08	25	55	14	482	1250	241

1) Parties de catalyseur pour 100 parties de mercaptopoly-
diorganosiloxane, ajoutées sous la forme d'une solution à
8% en poids dans le toluène.

TABLEAU III

Compositions d'étanchéité à bas module, concentration optimale du catalyseur

Composition	Parties ¹ de $(C_5H_5)_2Co$	Temps de formation d'une peau (minutes)	Temps de durcissement hors-poisée (minutes)	Dureté au duromètre (Shore A)	Résistance à la traction (kPa)	Allongement (%)	Module à 100% d'allongement (kPa)
A	0,16	9	14	15	745	1510	276
B	0,12	9	15	15	724	1560	262
C	0,08	12	32	14	676	1515	262
D	0,04	65	2 jours	8	379	1170	138

¹) Parties en poids pour 100 parties en poids de mercaptopolydiorganosiloxane, ajoutées sous la forme d'une solution à 8% dans le toluène

TABIEAU IV
Essais de stabilité au stockage

A. Stockage à la température ambiante (22°C)

Durée du stockage	Temps de formation d'une peau hors-poisée (minutes)	Temps de durcissement hors-poisée (minutes)	Dureté au duromètre (Shore A)	Résistance à la traction (kPa)	Allongement (%)	Module à 100% d'allongement (kPa)
initialement	10	22	15	772	1310	276
1 jour	12	25	--	---	---	---
3 jours	13	30	16	779	1360	276
7 jours	13	36	15	793	1270	290
15 jours	12	34	16	689	1280	276
22 jours	16	48	16	724	1230	296
28 jours	15	33	16	758	1275	290

33

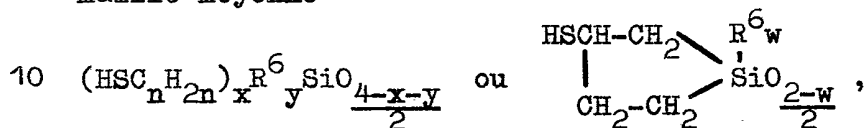
B. Stabilité à l'étuve (70°C)

initialement	10	22	15	772	1310	276
2 jours	12	36	--	---	---	---
3 jours	11	57	15	758	1280	276
7 jours	14	56	15	793	1310	276
15 jours	16	76	14	711	1340	276
22 jours	14	78	13	655	1230	276
28 jours	19	76	13	642	1240	269
37 jours	22	80	--	---	---	---
13 semaines	18	63	12	621	1370	207

REVENDICATIONS

1. Un mélange stable en l'absence d'oxygène, caractérisé en ce qu'il comprend :

(A) 100 parties en poids d'au moins un organosiloxane à fonctionnalité mercapto, cet organosiloxane à fonctionnalité mercapto ayant une moyenne d'au moins deux mailles siloxanes par molécule de la formule de maille moyenne



toutes autres mailles siloxanes présentes ayant la formule de maille moyenne



où

chaque R^2 est un radical hydroxyle ou un radical organique choisi dans le groupe constitué par les radicaux R^6 3,3,3-trifluoropropyle,

20 chaque R^6 est R^5 ou OR^1 ,

chaque R^5 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement ou un radical phényle,

chaque R^1 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement,

25 \underline{n} a une valeur de 2 à 4 inclusivement,

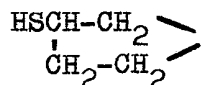
\underline{w} a une valeur de 0 à 1 inclusivement,

\underline{x} a une valeur de 1 à 2 inclusivement,

\underline{y} a une valeur de 0 à 2 inclusivement,

30 \underline{z} a une valeur de 0 à 3 inclusivement et la somme de

$\underline{x} + \underline{y}$ a une valeur de 1 à 3 inclusivement et le rapport du total des radicaux R^5 , $\text{HSC}_n\text{H}_{2n}$,



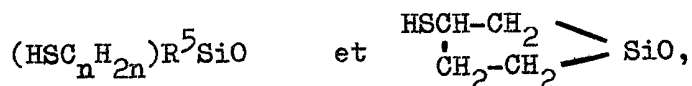
35 et 3,3,3-trifluoropropyle aux atomes de silicium dans l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto est compris entre 0,98/1 et 3,00/1;

(B) 0 à 200 parties en poids d'au moins une charge; et

(C) une quantité catalytique d'un cobaltocène d'une formule $(R^3C_5H_4)Co(C_5H_4R^4)$ où R^3 et R^4 sont
 5 chacun de l'hydrogène ou un radical méthyle.

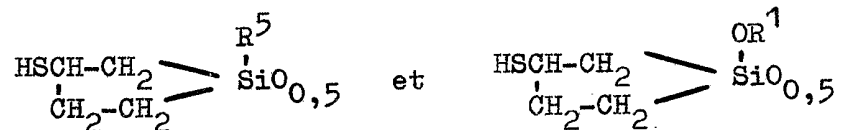
2. Un mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité catalytique de (C) est comprise entre 0,01 et 6 parties en poids pour 100 parties en poids de l'organosiloxane à fonctionnalité
 10 mercapto et le cobaltocène est $(C_5H_5)_2Co$.

3. Un mélange selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto est au moins un mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante contenant des mailles siloxanes
 15 de blocage des extrémités $R^5_2SiO_{0,5}$ et des mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto choisies dans le groupe constitué par

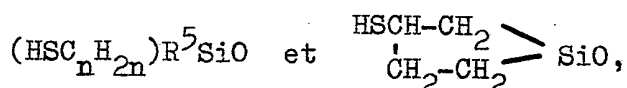


20 toutes autres mailles siloxanes présentes étant des mailles R^5_2SiO , le nombre moyen de mailles siloxanes à fonctionnalité mercapto par molécule est supérieur à 2 et la masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité pendante est inférieure à 400 000.
 25

4. Un mélange selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto est au moins un mercaptopolydiorganosiloxane à fonctionnalité hybride contenant deux mailles siloxanes
 30 à fonctionnalité mercapto choisies dans le groupe constitué par $(HSC_nH_{2n})R^5_2SiO_{0,5}$, $(HSC_nH_{2n})(R^1O)_2SiO_{0,5}$,

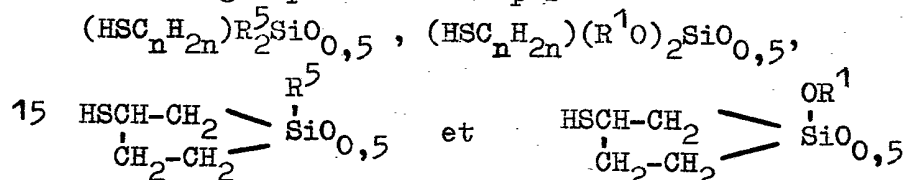


35 et au moins une maille siloxane à fonctionnalité mercapto choisie dans le groupe constitué par



toutes autres mailles étant des mailles R_2^5SiO , et la
 5 masse moléculaire moyenne en nombre du mercaptopoly-
 diorganosiloxane à fonctionnalité hybride est inférieure
 à 400 000.

5. Un mélange selon la revendication 3 ou
 4, caractérisé en ce que l'organosiloxane à fonctionnalité
 10 mercapto comprend en outre au moins un mercaptopolydior-
 ganosiloxane à fonctionnalité terminale contenant des
 mailles de siloxane à fonctionnalité mercapto choisies
 dans le groupe constitué par



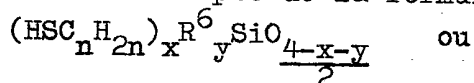
toutes autres mailles siloxanes étant des mailles R_2^5SiO
 et la masse moléculaire moyenne en nombre du mercapto-
 polydiorganosiloxane à fonctionnalité terminale est
 20 inférieure à 400 000.

6. Une composition durcie qui comprend le produit
 formé par exposition d'un mélange selon l'une quelconque
 des revendications 1 à 5 à de l'oxygène.

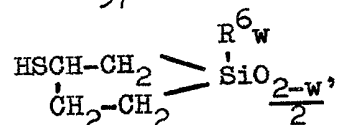
7. Un procédé pour former un produit durci,
 25 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant
 à

(I) mélanger

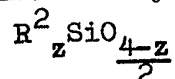
(a) 100 parties en poids d'au moins un
 organosiloxane à fonctionnalité mercapto, cet organo-
 30 siloxane à fonctionnalité mercapto ayant une moyenne d'au
 moins deux mailles siloxanes par molécule choisies dans
 le groupe constitué par les mailles siloxanes à fonction-
 nalié mercapto de la formule de maille moyenne



37



5 toutes autres mailles siloxanes présentes ayant la
formule de maille moyenne



où

10 chaque R^2 est un radical hydroxyle ou un
radical organique choisi dans le groupe constitué par
les radicaux R^6 et 3,3,3-trifluoropropyle,

chaque R^6 est R^5 ou OR^1 ,

chaque R^5 est un radical alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone inclusivement ou un radical phényle,

15 chaque R^1 est un radical alcoyle de 1 à
4 atomes de carbone inclusivement,

\underline{n} a une valeur de 2 à 4 inclusivement,

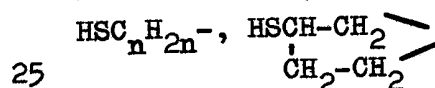
\underline{w} a une valeur de 0 à 1 inclusivement,

\underline{x} a une valeur de 1 à 2 inclusivement,

20 \underline{y} a une valeur de 0 à 2 inclusivement,

\underline{z} a une valeur de 0 à 3 inclusivement et

la somme de $\underline{x} + \underline{y}$ a une valeur de 1 à 3
inclusivement, et le rapport du total des radicaux R^5 ,



et 3,3,3-trifluoropropyle aux atomes de silicium dans
l'organosiloxane à fonctionnalité mercapto est compris
entre 0,98/1 et 3,00/1; et

(b) une quantité catalytique d'un cobaltocène
30 de la formule $(\text{R}^3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^4)$ dans laquelle R^3 et
 R^4 sont chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
de façon à former un mélange, et

(II) exposer ce mélange à de l'oxygène.

8. Un procédé selon la revendication 7,
35 caractérisé en ce que la quantité de cobaltocène présente
est comprise entre 0,01 et 6 parties en poids pour 100
parties en poids de (I)(a), et le cobaltocène est

$(C_5H_5)_2Co.$

9. Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (I) contient, en outre, jusqu'à 200 parties en poids d'au moins une
- 5 charge pour 100 parties en poids de (I)(a).