

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 529 212

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 11286

(54) Compositions de silicones durcissables à la température ordinaire par vulcanisation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 77/38; C 08 K 5/29, 5/51.

(22) Date de dépôt..... 28 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 30-12-1983.

(71) Déposant : Société dite : MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, société par
actions de droit japonais. — JP.

(72) Invention de : Iwakichi Sugiyama, Kiyoshi Endo et Yukihisa Takaoka.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne une composition de silicone durcissable (vulcanisable) à la température ordinaire, plus particulièrement une composition de silicone durcissable à l'humidité à la température ordinaire, qui se 5 présente en un tout (par opposition aux compositions à composants séparés en deux parties).

On connaît diverses compositions de silicons pouvant donner des élastomères caoutchouteux par vulcanisation à la température ordinaire. Ces compositions, qui 10 prennent des polyorganosiloxanes terminés par des silanols, sont classées en deux types, à savoir le type en un tout ou type "global", et le type en deux parties, mais pour des raisons de commodité d'emploi et de travail, on utilise de préférence le type global. On sait que le type global de compositions de silicones comprend une sorte qui dégage de l'acide acétique, une sorte qui dégage de l'alcool et une sorte qui dégage de l'acétone.

Le type global de composition de silicone durcissable à la température ordinaire est généralement 20 formé d'un polyorganosiloxane terminé par un silanol, d'un agent réticulant comprenant un composé polyfonctionnel capable de réagir avec le polyorganosiloxane silanolique et un durcisseur pouvant activer la réaction entre le polyorganosiloxane silanolique et l'agent réticulant.

25 Comme réticulants on peut mentionner des acyloxsilanes, des alcooxsilanes, des aminosilanes, des isocyanato-silanes etc..., et en ce qui concerne le durcisseur, on connaît des amines, des savons de métaux, des alcoolates et des chélates de métaux. Cependant, ces compositions de silicones du type global durcissables à la température ordinaire ne donnent pas généralement satisfaction en ce qui concerne une ou plusieurs caractéristiques, à savoir stabilité au stockage, vitesse de durcissement, caractéristiques de la résine formée, propriétés adhésives, aptitude 30 à l'emploi et au travail et résistance aux altérations de couleur. En particulier, la plupart des compositions de silicones, sauf celles du type dégageant de l'acide acétique, soulèvent le problème que leur durcissement est très lent, et celles qui durcissent très vite peuvent corroder

très fortement les matériaux environnants et elles ne donnent pas une bonne adhérence. On voit donc que dans ce domaine il y a encore de la place pour des améliorations.

En vue d'accroître la vitesse de durcissement 5 et d'améliorer l'adhérence des compositions de silicones ci-dessus, il a été proposé dans les brevets japonais publiés N°s 3979/1968 et 14196/1970 une composition comprenant un organopolysiloxane à terminaison de silanol, un agent réticulant constitué par un isocyanate de mono-organosilyle 10 et un durcisseur choisi parmi des amines, des savons de métaux et des dérivés organostanniques. Ces compositions peuvent durcir rapidement, c'est-à-dire en 20 minutes environ, par rapport au type global courant de compositions de silicones durcissables à la température ordinaire.

15 Néanmoins, les compositions qui ont été proposées par ces brevets ne sont pas satisfaisantes pour ce qui est de leur stabilité au stockage. Par exemple, les compositions qui comprennent de la triéthylamine comme durcisseur peuvent être conservées pendant environ 6 mois, mais au-delà de cette période elles deviennent instables. Les compositions qui comprennent des diamines, des savons de métaux ou des dérivés organostanniques sont également peu stables au stockage, ce qui est facilement compréhensible si l'on considère que ces composés sont généralement employés comme durcisseurs pour les 20 compositions du type en deux parties, durcissables à la température ordinaire. Ces compositions n'ont donc pas d'utilité pour des applications pratiques, et de plus, au cours du durcissement ou après, les compositions comprenant de la triéthylamine, si elles se conservent assez bien au stockage, 25 libèrent de l'amine, ce qui peut entraîner la corrosion des matériaux environnants, ou bien dégagent une odeur très désagréable.

La présente invention a ainsi pour objet 30 d'apporter une composition de silicone durcissable à la température ordinaire, du type global, ayant une excellente solidité au stockage, pouvant durcir en une courte période de temps, offrant d'excellentes caractéristiques et propriétés physiques, par exemple une grande résistance à la traction, et qui n'est 35 pas sujette aux altérations de couleur.

Les recherches et expériences qui ont été conduites par la présente Demanderesse ont montré qu'un composé organique à liaisons Ti-O-P, qui a été obtenu par réaction d'un composé acide du phosphore avec un composé 5 organique du titane tétravalent, avait des propriétés spécifiques à l'égard d'un isocyanato-silane comme réticulant, et qu'un tel composé organique se montrait efficace pour que la composition qui le contient durcisse mieux à la température ordinaire. La présente invention est fondée sur ces 10 découvertes.

Cette invention, brièvement resumée, apporte ainsi une composition de silicium durcissable à la température ordinaire qui comprend un polyorganosiloxane terminé par un silanol, un isocyanate de silyle comme agent réticulant et un composé organique à liaisons Ti-O-P comme durcisseur. 15

La figure unique du dessin annexé est une vue perspective d'éprouvettes servant à déterminer la résistance à la traction avec cisaillement de la composition de l'exemple 20 37.

La base de la composition siliconique de l'invention est un polyorganosiloxane à terminaison silanolique, qui peut être tout composé siloxanique avec un hydroxyle lié à l'atome de silicium et pouvant former un réseau bidimensionnel. Ces composés siloxaniques comprennent divers groupes organiques et ils ont des masses moléculaires et des viscosités variées. La nature du groupe organique ainsi que la masse moléculaire et la viscosité d'un tel composé peuvent être choisies d'une manière appropriée en fonction des propriétés physiques recherchées, et si cela est nécessaire, ces composés peuvent être employés en associations de plusieurs d'entre eux. Des polyorganosiloxanes à terminaisons de silanol particulièrement préférables pour l'exécution de l'invention sont un δ,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane et 35 un δ,ω -dihydroxy-méthylphénylesiloxane.

Les polyorganosiloxanes peuvent être préparés par hydrolyse d'un organohalogénosiloxane ou d'un mélange de deux ou plus de ces composés, ou bien d'un mélange d'un ou

plusieurs organohalogénosiloxanes avec du tétrachlorure de silicium ou un silicate d'alkyle tel que le silicate d'éthyle, par alcoxylation partielle ou totale d'un organohalogéno-silane suivie de l'hydrolyse du produit alcoxylé, ou encore 5 par réaction du silicate de sodium avec un organohalogéno-silane. Les polyorganosiloxanes peuvent être également obtenus par hydrolyse d'un polyorganosiloxane ayant un groupe hydroxy ou alcoxy ou un halogène, en présence d'un organotrichlorosiloxane ou d'un dérivé partiellement alcoxylé de celui-ci.

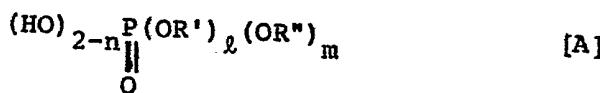
10 L'isocyanate de silyle qui est utilisé comme agent réticulant dans la présente invention a trois groupes isocyanate ou plus directement liés à un atome de silicium, et ce peut être par exemple le tétra-isocyanate de formule (I) : $\text{Si}(\text{NCO})_4$, les triisocyanates de silyle de formule (III) : 15 $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ ou de formule (III) : $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$, ainsi que des produits de condensation partielle de ces composés dans lesquels la liaison Si-NCO est partiellement hydrolysée. Dans les formules ci-dessus, R représente un radical hydrocarboné substitué ou non, par exemple le radical méthyle, éthyle, 20 butyle, octyle, stéaryle, phényle, benzyle, cyclohexyle, furfuryle, allyle, propargyle ou vinyle, sans substituants ou pouvant être substitués par un halogène ou par un groupe amino, acyloxy, acryloxy ou méthacryloxy. Des exemples des isocyanates de silyle de formule (II) ou (III) qui sont préférables sont les triisocyanates de méthylsilyle, de phénylsilyle, de vinylsilyle, de méthoxysilyle, de butoxysilyle 25 et de phenoxyssilyle. Les produits de condensation partiellement hydrolysés sont ceux qui dérivent d'un composé de formule $\text{Si}(\text{NCO})_4$, $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ ou $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$, dans lesquels les liaisons Si-NCO sont partiellement hydrolysées, et qui ont 30 par molécule trois liaisons Si-NCO ou plus, ces produits de condensation pouvant résulter d'une condensation entre des composés identiques ou différents. On peut par exemple employer des produits de condensation entre un composé de formules (I), 35 (II) ou (III) et un composé de formule $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ (IV), R_3SiNCO (V), $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ (VI) ou $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{NCO})$ (VII), le symbole R ayant la signification ci-dessus donnée, et dans ce cas, le produit de condensation doit avoir trois groupes isocyanate ou plus directement liés à un atome de silicium.

Tous les composés indiqués ou leurs produits de condensation peuvent être employés individuellement ou en mélanges de deux d'entre eux ou plus. Les composés de ces formules peuvent être préparés par des méthodes qui sont décrites dans les 5 brevet japonais publiés 3979/1968 et 14196/1970.

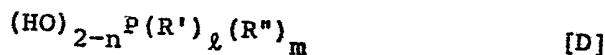
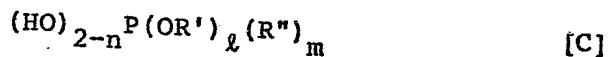
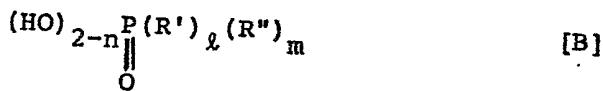
D'autres isocyanates de silyle utilisables sont des produits de condensation partielle avec trois liaisons Si-NCO ou plus, qui sont obtenus par réaction d'un composé $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (I), $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ (II), $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$ (III), 10 $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ (IV) ou $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ (VI), avec un composé ayant au moins un hydrogène actif capable de réaction avec le groupe NCO du premier composé. Les composés à hydrogène actif comprennent des alcools, des acides organiques, des amines etc..., des exemples en étant le n-butanol, l'éthoxy- 15 éthanol, le N,N-diéthylamino-éthanol, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le polyéthylène-thioglycol, le polyéthylène-glycol, le glycérol, le polyglycérol, le pentaérythritol, des polyesters, des composés époxydiques, des polyamides, les acides adipique, sébacique, citrique, tartrique, 20 téréphthalique, trimellitique, l'éthylène-diamine, l'hexaméthylène-diamine, la polyéthylène-imine, et le dihydroxydiméthylpolysiloxane. Un produit de condensation partielle particulièrement préférable est celui résultant de la réaction de l'éthylène glycol, du glycérol ou du pentaérythritol avec 25 l'isocyanate de phénylsilyle.

Dans la présente invention, on mélange le polyorganosiloxane terminé par un silanol et l'isocyanate de silyle avec un composé organique à liaison Ti-O-P comme agent durcisseur, lequel peut être obtenu par réaction d'un composé 30 organique du phosphore à liaison P-OH avec un composé organique du titane tétravalent, si nécessaire en présence d'un solvant.

Des composés du phosphore ainsi utilisables peuvent être choisis parmi des composés acides du phosphore 35 pentavalent ou trivalent de formules

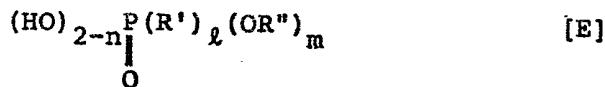


5



- 10 et des dérivés de l'acide pyrophosphorique ayant une liaison P-OH et une liaison P-O-P, qui sont préparés par condensation des composés acides du phosphore ci-dessus, et aussi des composés de formule

15



et les composés d'acides pyrophosphoriques condensés qui dérivent des composés ci-dessus.

- 20 Dans les formules (A) à (E) ci-dessus, R' et R'' désignent chacun un radical hydrocarboné substitué ou non, identiques ou différents l'un de l'autre, n est le nombre 0 ou 1 et l et m sont chacun le nombre 0, 1 ou 2, avec la condition que la somme l + m soit égale à 1 si n = 0, ou soit égale à 2
 25 si n = 1. Comme on le voit d'après les formules indiquées, ces composés acides du phosphore ont une liaison P-R' (P-R'') ou P-OR' (P-OR'').

- Des exemples des composés acides du phosphore de formules (A) à (E) sont le phosphate acide de di-n-butyle,
 30 le phosphate acide de di(2-éthylhexyle), l'acide di-n-hexyl phosphonique, le phosphate acide de di(N,N-diéthylaminoéthyle), le phosphinate acide de diphenyle, l'acide dilauryl phosphonique, le phosphate acide de dichloro-éthyle, le phosphate acide de diméthacryloxy-éthyle et le pyrophosphate acide de di(2-éthylhexyle).

Le composé de titane que l'on peut faire réagir avec ces composés acides du phosphore sont choisis en particulier parmi des composés organiques du titane tétravalent tels que par exemple les titanates de tétra-n-butyle, de tétra-
5 isopropyle, de tétra-tert-amyle et de tétra-sec-octyle.

Un agent durcisseur utilisable dans cette invention est un composé organique à liaisons Ti-O-P résultant de la réaction d'un composé acide du phosphore pentavalent ou trivalent ci-dessus avec un composé organique du titane tétravalent, à raison de 1 molécule ou plus du composé acide du phosphore avec 1 molécule du composé organique du titane tétravalent, le nombre de molécules du composé du phosphore à faire réagir dépendant des propriétés physiques recherchées et n'étant pas limité à une valeur particulière. On choisit avantageusement le composé organique à liaison Ti-O-P en considération de la compatibilité ou de la réactivité de ce composé avec le polyorganosiloxane à terminaison de silanol. En égard à la compatibilité, un composé avec un groupe ester (liaison P-OR') dans la partie du composé acide du phosphore est d'un emploi relativement aisément, et en égard à la réactivité, est généralement préférable un composé résultant de la réaction de deux molécules ou plus du composé acide du phosphore pentavalent avec une molécule du composé de titane tétravalent. Il est souhaitable que le composé organique à liaison Ti-O-P soit formé au préalable, mais si l'on veut on peut ajouter séparément au système le composé acide du phosphore et le composé du titane, puis les faire réagir l'un avec l'autre.

Comme on vient de le dire, le composé organique à liaison Ti-O-P est préparé par réaction du composé acide du phosphore avec le composé organique du titane, préalablement ou in-situ. En outre, un produit d'addition obtenu par coordination d'un composé azoté basique ayant un atome d'azote primaire, secondaire ou tertiaire, avec le composé organique à liaison Ti-O-P, donne une vitesse de durcissement remarquablement élevée et se montre efficace pour protéger de la corrosion le cuivre ainsi que d'autres métaux. Ces produits d'addition font également partie du domaine de la présente invention.

Des exemples de tels composés azotés sont la triéthylamine, la monobutylamine, la dibutylamine, la N,N-diméthylparatoluidine, la pyridine, la picoline, la morpholine, des aminoéthers macrocycliques, l'éthylène-diamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la N-méthyldiéthanolamine, le triméthylate de N,N-diméthylaminopropyle, la o-amino-acétophénone, la m-N,N-diméthylaminoacétophénone et la N-éthyléthoxyéthylamine.

- De plus, un autre composé organique à liaison Ti-O-P, dérivé d'un composé ayant un groupe organique avec un atome d'azote lié à un groupe d'acide phosphorique ou un atome de titane, peut donner une vitesse de durcissement remarquablement élevée, un exemple d'un tel composé étant celui obtenu avec le phosphate acide de di(N,N-diéthylaminoéthyle) comme composé acide du phosphore.

Les compositions selon cette invention comprennent comme matière de base le polyorgano-siloxane terminé par un silanol, avec un agent réticulant qui est l'isocyanate de silyle et un durcisseur qui est le composé organique à liaison Ti-O-P, et dans ces compositions le réticulant représente 0,1 à 30 parties en poids, de préférence 0,5 à 30 parties, et le durcisseur 0,1 à 25 parties en poids, de préférence 0,5 à 15 parties, pour 100 parties en poids de la matière de base. Si en effet la proportion du réticulant est inférieure à 0,1 partie, la composition obtenue a une trop faible densité de réticulation et des résistances à la traction et au déchirage trop faibles, tandis qu'une proportion du réticulant supérieure à 30 parties entraîne une trop forte réticulation de la composition. De même, si la proportion du durcisseur est inférieure à 0,1 partie, la composition durcit mal, alors qu'une proportion supérieure à 25 parties n'améliore pas le durcissement et augmente excessivement le coût de la composition.

En plus des composants essentiels qui ont été indiqués, la présente composition peut contenir un ou plusieurs additifs tels que charges, pigments, agents d'allongement des chaînes et accélérateurs de durcissement. La charge peut être du type renforçant ou non renforçant et elle est choisie parmi de la silice obtenue à partir d'une phase vapeur, de

la silice précipitée en poudre fine, un aérogel de silice, de la terre d'infusoires, la magnésie, du mica en poudre fine et du carbonate de calcium, et le pigment peut être choisi parmi les oxydes de fer et le lithopone. L'agent d'allongement des chaînes est un composé qui accroît la masse moléculaire d'un polysiloxane à faible viscosité et faible masse moléculaire, et qui produit les mêmes effets que ceux obtenus avec un polysiloxane à haute masse moléculaire initiale. Un exemple d'un tel composé est un composé dialcoxy-
10 silyldialkylique. L'accélérateur de durcissement sert à activer le durcissement de la composition, et ce peut être un composé organostannique tel que par exemple le dilaurate de dibutylétain.

Pour préparer les présentes compositions, on
15 mélange uniformément les composants essentiels ci-dessus et les additifs à l'abri de l'humidité. La composition ainsi obtenue peut être utilisée comme produit de revêtement sans solvant ou avec solvant, comme activant ou comme produit d'obturation avec un solvant approprié. Dans ces cas, il est
20 souhaitable que la viscosité et la masse moléculaire de la matière de base, c'est-à-dire du polysiloxane, soient convenablement réglées. Par exemple, si l'on emploie la composition comme produit de revêtement sans solvant, il est préférable que le polysiloxane ait une viscosité et une masse moléculaire
25 basses eu égard à la propriété filmogène du produit, mais si l'on utilise un solvant, il est souhaitable que le polysiloxane ait une viscosité élevée, de 500 centipoises (50 Pa.s) ou plus à la température ordinaire, eu égard aux caractéristiques physiques du produit durci obtenu.

30 La composition selon l'invention comprenant le polyorganosiloxane terminé par un silanol, l'isocyanate de silyle et le composé organique à liaison Ti-O-P, respectivement comme matière de base, comme réticulant et comme durcisseur, avec éventuellement les additifs, est une composition
35 du type global (c'est-à-dire en tout), durcissable à la température ordinaire, offrant d'excellentes propriétés de polymérisation et de durcissement, pouvant être rapidement durcie,

et dont la viscosité n'augmente pas même après trois mois de stockage ou plus. Cette composition reste donc très stable au stockage par rapport aux compositions connues contenant des amines tertiaires, des savons de métaux ou des composés organo-stanniques comme durcisseur, et de plus, elle ne jaunit pas comme une composition contenant un composé de titane sans la liaison Ti-O-P. Quand on l'emploie comme produit de revêtement, matière à mouler ou à couler, produit de garnissage ou d'obturation, elle donne une grande vitesse de durcissement et ne dégage ni acide acétique ni amine au cours du durcissement, comme c'est le cas avec les compositions connues dégageant de l'acide acétique ou une amine, elle donne une excellente adhérence et la résine formée est très résistante.

Une composition caractéristique de la présente invention, comprenant un polydiméthylsiloxane à terminaison silanolique ayant une viscosité de 15000 centipoises (1500 Pa.s) à 25°C comme matière de base, du triisocyanate de phénylsilyle comme réticulant, du tétrakis(dibutyl phosphate) titane comme durcisseur et du carbonate de calcium comme charge, se polymérise très bien, de sorte que quand on l'étale par exemple sur une plaque, elle sèche en perdant son caractère collant en 10 minutes environ. Au contraire, si l'on utilise comme durcisseur un composé de titane sans la liaison Ti-O-P, tel qu'un alcoolate, un chélate ou un acylate de titane, ou un composé acide du phosphore seul, il n'y a pratiquement pas de polymérisation et de durcissement efficaces, et la différence entre les deux est particulièrement vraie pour la stabilité au stockage et le jaunissement.

La raison pour laquelle le composé organique à liaison Ti-O-P produit un tel effet de durcissement spécifique à l'égard de l'isocyanate de silyle n'est pas clairement comprise, mais, sans vouloir se lier à une théorie quelconque, on pense que cette propriété spécifique correspond à un changement d'état électronique ou d'état de liaison d'un atome de titane, qui se produit par suite de l'introduction de la liaison Ti-O-P à la place d'une liaison Ti-O-C, ceci en considération du fait que le jaunissement, qui est

couramment observé avec des compositions dont la réticulation est effectuée par un composé du titane, diminue à mesure que s'élève le degré de substitution par un groupe P-O.

Pour mieux illustrer la présente invention on 5 donne ci-après des exemples particuliers, avec des exemples de référence et des exemples de synthèse. Les exemples de référence décrivent un procédé de production d'une composition de silicone non conforme à cette invention, dont ils donnent les propriétés, et les exemples de synthèse décrivent un procé-10 dé de synthèse de composés organiques à liaison Ti-O-P servant d'agents durcisseurs dans les compositions selon l'invention. Ces exemples ne limitent aucunement la portée de l'invention.

EXEMPLE DE REFERENCE 1 :

On met dans un mélangeur à l'abri de l'humidité, 15 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à la température de 25°C, avec 5 parties en poids de triisocyanate de phénylsilyle. On agite le mélange puis on étale la composition ainsi obtenue sur une plaque de verre à une épaisseur d'environ 0,5 mm, et 20 on la laisse à l'air à 25°C et à une humidité relative de 60 %. Même après une semaine la pellicule appliquée n'est pas sèche à un état non collant, non plus qu'après avoir été chauffée ensuite à 150°C pendant 5 heures.

On ajoute 1 partie en poids de triéthylamine à 25 la composition que l'on étale sur une plaque de verre également à une épaisseur de 0,5 mm, et en laissant la pellicule appliquée à l'air à 25°C et à une humidité relative à 60 %, une heure est nécessaire pour qu'elle sèche à l'état non collant.

30 EXEMPLE DE REFERENCE 2 :

On met dans un mélangeur à l'abri de l'humidité, dans l'ordre indiqué, 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à la température de 25°C, 5 parties en poids de triiso-35 cyanate de phénylsilyle et 1 partie en poids de dilaurate de dibutylétain, et on agite le mélange. Cette composition se gélifie au cours de l'addition du dilaurate de dibutylétain.

EXEMPLE DE REFERENCE 3 :

On mélange comme dans l'exemple de référence 2 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à 25°C avec 5 parties 5 en poids de triisocyanate de phénylsilyle et 1 partie en poids de phosphate acide de di(2-éthylhexyle), et on étale cette composition sur une plaque de verre à une épaisseur de 0,5 mm. En laissant la pellicule appliquée à l'air à la température de 25°C et à une humidité relative de 60 %, 7 jours sont nécessaire 10 pour qu'elle sèche à l'état non collant. On met par ailleurs 80 ml environ de la composition dans un flacon en verre bouché de 100 ml, où on la conserve à la température ordinaire. Au bout d'un mois on observe une notable élévation de la viscosité, ce qui est l'indication d'une mauvaise stabilité 15 au stockage de la composition.

EXEMPLES DE REFERENCE 4 à 6 :

Dans chacun de ces exemples de référence 4 à 6 on procède de la manière décrite dans l'exemple de référence 3, sauf que l'on ajoute l'un des composé du titane qui sont indiqués 20 au tableau 1 ci-après à la place du phosphate acide de di(2-éthylhexyle).

Le séchage à l'état non collant des compositions est évalué de la même manière que dans l'exemple de référence 1. Au bout d'une semaine on observe l'aspect des produits durcis 25 pour examiner leur jaunissement.

On détermine la stabilité au stockage des compositions comme dans l'exemple de référence 3. Une composition présentant une notable élévation de viscosité au bout de 3 mois est jugée "mauvaise" tandis qu'une composition ne montrant pratiquement pas d'élévation de la viscosité est jugée "bonne".

Les résultats de ces essais sont groupés dans le tableau 1 où l'on voit que l'alcoolate de titane procure une excellente stabilité au stockage, mais avec une faible vitesse de durcissement, tandis que le chélate d'alcoxytitane 35 et le chélate de glycoxytitane donnent une grande vitesse de durcissement, mais avec une mauvaise stabilité au stockage. De plus, les produits durcis de toutes les compositions présentent une coloration jaune pâle indésirable.

TABLEAU 1

Exemple de référence	Composé du titane	Temps nécessaire pour le séchage à l'état non collant	Stabilité au stockage	Jaunissement du produit durci
4	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$	2 jours	bonne	observé
5	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti} \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C} \diagup \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	7 heures	mauvaise	observé
6	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C} \diagup \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	7 heures	mauvaise	observé

EXEMPLE DE SYNTHESE 1 :

On verse goutte à goutte 0,4 mole (128,96 g) de phosphate acide de di(2-éthylhexyle) dans 0,1 mole (28,42 g) de titanate de tétra-isopropyle placé dans un ballon à quatre tubulures de 500 ml, tout en agitant le mélange, et après 1 heure de réaction à la température de 95°C, on élimine par distillation l'alcool isopropylique formé, ce qui laisse 133,3 g d'un liquide visqueux jaune pâle.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ce produit sont en bon accord avec ceux calculés d'après la formule $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{O}_4\text{Ti}$:

	P	Ti
15 Calculé	9,29 %	3,59 %
Trouvé	9,34 %	3,60 %

EXEMPLE DE SYNTHESE 2 :

On verse goutte à goutte 0,3 mole (96,72 g) de phosphate acide de di(2-éthylhexyle) dans 0,1 mole (28,42 g) de titanate de tétraisopropyle placé dans un ballon à quatre tubulures de 500 ml, tout en agitant le mélange, et après 1 heure de réaction à 95°C on élimine par distillation l'alcool isopropylique formé, ce qui laisse 25 107,4 g d'un liquide visqueux jaune pâle.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ce produit sont en bon accord avec ceux calculés d'après la formule $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{O}_3\text{TiOCH}(\text{CH}_3)_2$:

	P	Ti
30 Calculé	8,67 %	4,47 %
Trouvé	8,64 %	4,45 %

EXEMPLES DE SYNTHESE 3 à 13 :

On synthétise des composés organiques à liaison Ti-O-P de diverses natures suivant les types employés du composé acide du phosphore et du composé organique du titane. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 2.

(Voir tableau 2 page suivante)

TABLEAU 2

Exemple de synthèse	Matières de départ		Type et quantité (grammes)	Produit	
	Type et Quantité (grammes)	Type et quantité (grammes)		Calculé (%)	Et Trouvé (%)
3	Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄ 28,42	[CH ₃ (CH ₂) ₃ CH-CH ₂ -O] ₂ P-OH CH ₂ CH ₃ 0	64,48 [(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P-O] ₂ Ti(OC ₃ H ₇) ₂ 0	80,88 P 7,66	P 7,67
4	Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄ 28,42	[CH ₃ (CH ₂) ₃ CH-CH ₂ -O] ₂ P-OH CH ₂ CH ₃ 0	32,24 (C ₈ H ₁₇ O) ₂ P-OTi(OC ₃ H ₇) ₃ 0	54,65 Ti 5,95	Ti 5,98
5	Ti{O(CH ₂) ₃ CH ₃ } ₄ 34,07	[CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ O] ₂ P-OH 0	84,08 [(C ₄ H ₉ O) ₂ P-O] ₄ Ti 0	88,46 P 14,00	P 14,05
6	Ti{O(CH ₂) ₃ CH ₃ } ₄ 34,07	(ClCH ₂ CH ₂ O) ₂ P-OH 0	93,20 [(ClCH ₂ CH ₂ O) ₂ P-O] ₄ Ti 0	97,56 Ti 5,41	Ti 5,48
7	Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄ 28,42	(CH ₂ -C-OC ₂ H ₄ O) ₂ P-OH CH ₃ O 0	64,48 [CH ₂ -C-C(OC ₂ H ₄ O) ₂ -P] ₂ Ti CH ₃ O 0	P 12,68	P 12,63
		CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OP-OH 0	42,04 -[OPOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃] ₂ 0	110,88 Ti 4,32	Ti 4,37

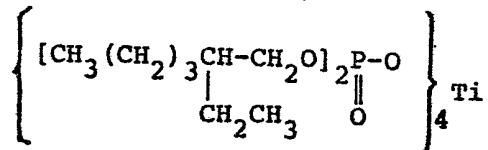
TABLEAU 2 (suite et fin)

Exemple de synthèse	Matières de départ		Type et quantité (grammes)	Produit	
	Composé de titanate Type et Quantité (Grammes)	Composé de phosphore Type et quantité (grammes)		Calculé (%)	Retrouvé (%)
8	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}-\text{OH}$	116,92 0	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}_4\text{Ti} \quad 121,28$ 0	P : 10,20 P : 10,14 Ti : 3,95 Ti : 4,01
9	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$	93,68	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}]_4\text{Ti}$ 0	P : 12,64 P : 12,70 Ti : 4,88 Ti : 4,92
10	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_2\text{P}-\text{OH}$	93,73	$[(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}-\text{O}]_4\text{Ti}$ 0	P : 12,64 P : 12,70 Ti : 4,88 Ti : 4,91
11	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2]_2\text{POH}$	154,66	$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2)_2\text{PO}]_4\text{Ti}$ 0	P : 7,76 P : 7,79 Ti : 3,01 Ti : 3,03
12	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}$ CH_2CH_3 0 0 120,42		$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}]_4\text{Ti}$ 0 0 -OCH(CH ₃) ₂ 130,81	P : 14,22 P : 14,28 Ti : 3,66 Ti : 3,69
13	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \quad 28,42$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OP}-\text{OH}$	15,41	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OP}-\text{O}-\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 0 0 31,81	P : 9,74 P : 9,79 Ti : 15,06 Ti : 15,12

EXEMPLE DE SYNTHESE 14 :

On met 26,66 g du composé préparé à l'exemple de synthèse 1 :

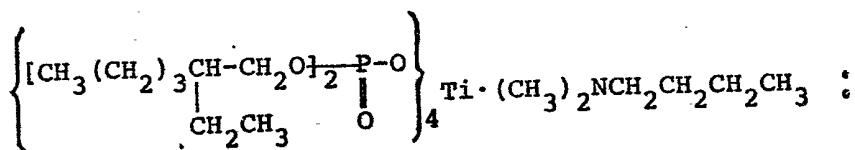
5



10 dans un ballon à quatre tubulures de 100 ml, sous un courant d'azote, puis on ajoute 2,0 g de $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, on porte la température de 10 à 60°C et on chauffe ensuite le mélange à 80°C, température que l'on maintient pendant 1 heure. On obtient ainsi un liquide visqueux un peu plus 15 jaunâtre que le composé dont on est parti.

Le dosage d'azote de ce produit est en bon accord avec celui calculé pour la formule :

20



25

	N
Calculé	0,98 %
Trouvé	0,87 %

Les exemples de synthèse 15 à 20 sont groupés 30 dans le tableau 3 dans lequel figurent :

à la ligne ① : le type et la quantité du composé organique à liaison Ti-O-P que l'on fait réagir

② : le type et la quantité du composé azoté que l'on fait réagir

35 ③ : le produit obtenu et le rendement

④ : la teneur en azote % du produit, calculée

⑤ : la teneur en azote % du produit, trouvée.

T A B L E A U 3

Exemple de synthèse	Type et quantité des matières finales de départ du produit formé et analyse élémentaire
15	(1) $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}\}_{2\parallel}^{\text{P}-\text{O}}\}_4\text{Ti}$ 26,66 g
	(2) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 4,04 g
	(3) $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}\}_{2\parallel}^{\text{P}-\text{O}}\}_4\text{Ti} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 30,70 g
	(4) 1,82%
	(5) 1,83%
16	(1) $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}\}_{2\parallel}^{\text{P}-\text{O}}\}_4\text{Ti}$ 26,66 g
	(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 3,57 g
	(3) $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}\}_{2\parallel}^{\text{P}-\text{O}}\}_4\text{Ti} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 30,23 g
	(4) 1,85%
	(5) 1,86%

T A B L E A U 3 (suite)

17	(1)	$\{[CH_3(CH_2)_3CH-CH_2O]_2P-O\}_4Ti$	26,66 g
	(2)		5,14 g
	(3)	$\{[CH_3(CH_2)_3CH-CH_2O]_2P-O\}_4Ti \cdot 2$ 	32,07 g
	(4)	1,75%	
	(5)	1,74%	
18	(1)	$\{[CH_3(CH_2)_3CH-CH_2O]_2P-O\}_4Ti$	26,66 g
	(2)	$CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$	4,77 g
	(3)	$\{[CH_3(CH_2)_3CH-CH_2O]_2P-O\}_4Ti \cdot 2CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$	31,43 g
	(4)	1,78%	
	(5)	1,77%	

T A B L E A U 3 (suite et fin)

	(1)	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}]_2\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{P}-\text{O}}}\}_4\text{Ti}$	26,66 g
	(2)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,41 g
19	(3)	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}]_2\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{P}-\text{O}}}\}_4\text{Ti} \cdot 2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	32,07 g
	(4)	1,75%	
	(5)	1,76%	
	(1)	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}]_2\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{P}-\text{O}}}\}_4\text{Ti}$	26,66 g
	(2)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	4,92 g
20	(3)	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}]_2\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{P}-\text{O}}}\}_4\text{Ti} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	31,58 g
	(4)	1,77%	
	(5)	1,78%	

EXEMPLES 1 à 16 :

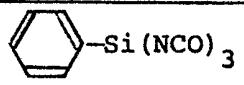
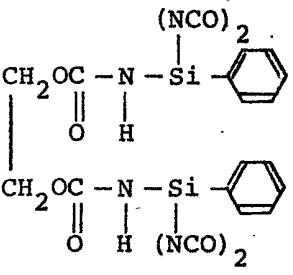
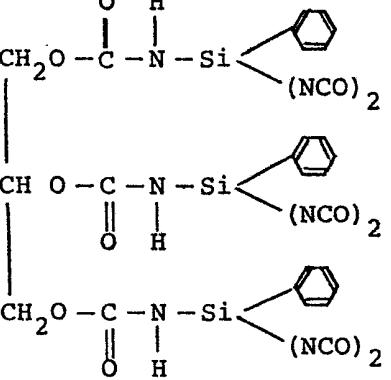
Dans chacun des exemples 1 à 16 on met dans un mélangeur à l'abri de l'humidité 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxydiméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à 25°C, avec 5 parties en poids d'un isocyanate de silyle indiqué au tableau 4 et 1 partie en poids du composé organique à liaison Ti-O-P qui a été préparé dans l'exemple de synthèse 1, et on agite bien le mélange. Les compositions ainsi obtenues sont incolores et limpides.

On étale ces compositions sur des plaques de verre à une épaisseur d'environ 0,5 mm, et pour évaluer le séchage à l'état non collant des pellicules appliquées, on les laisse à l'air à 25°C et à une humidité relative à 60%, puis on les garde dans la même atmosphère pendant encore 7 jours pour parfaire leur durcissement. On évalue l'altération de couleur du produit durci, et la stabilité au stockage de la composition est évaluée de la même manière que dans les exemples de référence 3 à 6.

Les résultats des essais sont donnés au tableau 4, où l'on voit clairement que les compositions selon l'invention ont une excellente stabilité au stockage, au point que l'on n'observe aucune augmentation de viscosité même au bout de 3 mois, et aussi que ces compositions durcissent remarquablement vite, et qu'elles ne sont pas jaunes quand le durcissement est achevé.

(Voir tableau 4 page suivante)

T A B L E A U 4

Exemple	Isocyanate de silyle	Temps pour le séchage à l'état collant	Stabilité au stockage	Jaunissement du produit durci
5	1 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$	15 mn	bonne	non
	2 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{NCO})_3$	15 mn	bonne	non
	3 	15 mn	bonne	non
10	4 $(\text{OCN})_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{NCO})_2$ 	10 mn	bonne	non
	5 $\text{Si}(\text{NCO})_4$	1 h	bonne	non
15	6 	10 mn	bonne	non
20	7 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{NCO})_3$	20 mn	bonne	non
	8 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{NCO})_3$	15 mn	bonne	non
25	9 	15 mn	bonne	non

T A B E L E A U 4 (suite et fin)

5	10		15 mn	bonne	non
	11	$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{NCO})_3$	10 mn	bonne	non
10	12	$n-\text{C}_4\text{H}_9\text{OSi}(\text{NCO})_3$	25 mn	bonne	non
	13		25 mn	bonne	non
	14	$n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSi}(\text{NCO})_3$	30 mn	bonne	non
	15		15 mn	bonne	non
	16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{NCO})_3$	15 mn	bonne	non

EXEMPLES 17 à 28 :

- Dans chacun de ces exemples 17 à 28 on met dans un mélangeur tenu à l'abri de l'humidité 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à 25°C, 5 parties en poids de triisocyanate de phénylsilyle et 1 partie en poids d'un comp 5 organique à liaison Ti-O-P indiqué au tableau 5, et on agite bien le mélange. Les compositions ainsi obtenues sont incolores et limpides.
- On évalue comme dans les exemples 1 à 16 le séchage à l'état non collant et la stabilité au stockage de ces compositions, ainsi que l'altération de couleur du produit durci au bout de 7 jours. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 5, où l'on voit que toutes les compositions 10 obtenues ont une excellente stabilité au stockage et durcissent très rapidement, et que les produits durcis sont incolores..
- 15

(Voir tableau 5 page suivante)

TABLEAU 5

Exemple	Composé organique à liaison Ti-O-P	Temps pour le séchage à l'état non collant	Stabilité au stockage	Jaunissement du produit durci
17	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}_2\text{P}-\text{O}\}_3\text{TiOCH}(\text{CH}_3)_2$	Exemple de synthèse 2	15 mn	bonne non
18	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}_2\text{P}-\text{O}\}_2\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	Exemple de synthèse 3	18 mn	bonne non
19	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{ }}_2\text{P}-\text{O}-\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	Exemple de synthèse 4	18 mn	bonne non
20	$\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_2\text{O}}{\underset{\text{O}}{ }}\text{P}-\text{O}\}_4\text{Ti}$	Exemple de synthèse 5	15 mn	bonne non
21	$[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\overset{\text{P}-\text{O}}{\underset{\text{O}}{ }}\text{Ti}$	Exemple de synthèse 6	15 mn	bonne non

TABLEAU 5 (suite et fin)

22	$\text{[(CH}_2=\text{C---C---O---C}_2\text{H}_4\text{O)}_2\text{P---O]}_2\text{Ti}[\text{OP---OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_2$	15 mn Exemple de synthèse 7	bonne	non
23	$\{\text{[(CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{P---O}\}_4\text{Ti}$	10 mn Exemple de synthèse 8	bonne	non
24	$\{\text{[(C}_6\text{H}_5\text{O)}_2\text{P---O}\}_4\text{Ti}$	15 mn Exemple de synthèse 9	bonne	non
25	$\{\text{[CH}_3(\text{CH}_2)_5\}_2\text{P---O}\}_4\text{Ti}$	18 mn Exemple de synthèse 10	bonne	non
26	$\{\text{[CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\}_2\text{PO}\}_4\text{Ti}$	15 mn Exemple de synthèse 11	bonne	non
27	$\{\text{[CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH---CH}_2\text{O)}_2\text{P---O---P---O}\}_3\text{TiOCH}(\text{CH}_3)_2$	18 mn Exemple de synthèse 12	bonne	non
28	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})_2\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	18 mn Exemple de synthèse 13	bonne	non

EXEMPLES 29 à 35 :

Dans chacun des exemples 29 à 35 on met dans un mélangeur tenu à l'abri de l'humidité 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12 500 centistokes à 25°C, 5 parties en poids de triisocyanate de phénylsilyle et 1 partie en poids de l'un des produits d'addition qui ont été préparés dans les exemples de synthèse 14 à 20, et on agite bien le mélange. Les compositions ainsi obtenues sont incolores et limpides.

Le séchage à l'état non collant et la stabilité au stockage de ces compositions, et l'altération de couleur des produits durcis, sont évalués comme dans les exemples 1 à 16. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 6, où l'on voit que toutes les compositions donnent des vitesses de durcissement remarquablement élevées, et de plus elles ne corrodent pratiquement pas le cuivre. L'essai de corrosion est effectué suivant la norme de l'armée américaine MIL-A-46146.

(Voir tableau 6 page suivante)

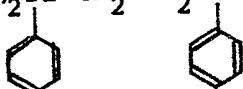
TABLEAU 6

Exemple	Produit d'addition de TOP* avec une amine	Temps pour le séchage à l'état non collant	Stabilité au stockage	Jaunissement du produit durci
29	de l'exemple de synthèse 14	10 mn	bonne	non
30	de l'exemple de synthèse 15	8 mn	bonne	non
31	de l'exemple de synthèse 16	13 mn	bonne	non
32	de l'exemple de synthèse 17	13 mn	bonne	non
33	de l'exemple de synthèse 18	10 mn	bonne	non
34	de l'exemple de synthèse 19	8 mn	bonne	non
35	de l'exemple de synthèse 20	13 mn	bonne	non

* Composé organique à liaison Ti-O-P préparé dans l'exemple de synthèse 1.

EXEMPLE 36 :

Dans un mélangeur protégé de l'humidité on met 80 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 20 000 centistokes à 25°C, avec 20 5 parties en poids d'un α,ω -dihydroxyméthylphényl-siloxane ayant une viscosité de 8000 centistokes, 3 parties en poids du composé (OCN)₂Si-CH₂-CH₂-Si(OCN)₂, 1 partie en



10 poids du composé organique à liaison Ti-O-P préparé à l'exemple de synthèse 1 et 15 parties en poids de carbonate de calcium, on agite bien le mélange et on procède aux mêmes essais que dans les exemples 1 à 16. Le temps nécessaire pour 15 le séchage à l'état non collant est de 12 minutes et aucune modification de viscosité n'est observée au bout de 3 mois. De plus, la stabilité au stockage est bonne et on n'observe aucun jaunissement du produit durci au bout de 7 jours.

EXEMPLE 37 :

20 Dans un mélangeur protégé de l'humidité on met 100 parties en poids d'un α,ω -dihydroxy-diméthylpolysiloxane ayant une viscosité de 12500 centistokes à 25°C, avec 20 parties en poids d'une silice obtenue à partir d'une phase vapeur, à surface hydrophobe et ayant une surface spécifique de 25 200 m²/g, 5 parties en poids de triisocyanate de phényl-silyle et 1 partie en poids du produit d'addition de l'exemple de synthèse 14, et on agite bien le mélange.

On coule la composition blanche ainsi obtenue sur une plaque de verre de manière à former une pellicule de 2 mm 30 d'épaisseur, qu'on laisse à l'air à la température de 25°C et à une humidité relative de 60 %, ce qui la durcit. Au bout d'une semaine on évalue les caractéristiques physiques de cette pellicule suivant la norme japonaise JIS-K-6301 (méthode d'essai des propriétés physiques de caoutchouc vulcanisé). Les 35 résultats sont donnés au tableau 7.

T A B L E A U 7

Résistance à la traction	15 kg/cm ²
Allongement	300 %
Module à 50 % d'allongement	4 kg/cm ²
Module à 100 %	6 kg/cm ²
Résistance au déchirage	18 kg/cm ²

L'adhérence de la composition à divers matériaux a été déterminée de la manière illustrée par le dessin annexé, sur lequel les numéros de référence 1 et 3 désignent respectivement des éprouvettes en forme de plaques, de dimensions 100 mm(a) x 25 mm(b) x 5 mm (dans le cas de bois et de verre) ou 2 mm (dans les autres cas) (c). On enduit une surface de l'une des éprouvettes de la composition 2 selon cette invention sur une longueur de 10 mm (d) dans le sens longitudinal à partir d'une extrémité de l'éprouvette, puis on colle les éprouvettes 1 et 3 l'une à l'autre et on les soumet à une traction dans des directions opposées pour déterminer l'adhérence de la composition.

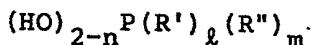
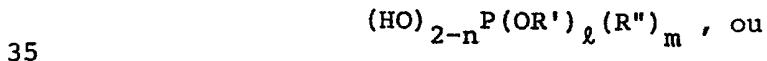
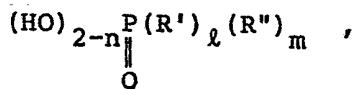
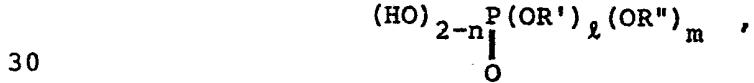
Après avoir laissé les éprouvettes ainsi collées pendant 3 jours à l'air à une température de 25°C et à une humidité relative de 60 %, on détermine leurs résistances au cisaillement par traction. Les résultats sont donnés au tableau 8. Dans tous les cas l'adhésif cède, mais pas à la surface de contact avec le matériau essayé, ce qui est l'indication d'une excellente adhérence de la composition.

T A B L E A U 8

Matériau	Résultat
Bois de bouleau	7 kg/cm ²
Résine époxy	7 kg/cm ²
Résine de polyester	7 kg/cm ²
Fer	6 kg/cm ²
Verre	6 kg/cm ²
Aluminium	6 kg/cm ²

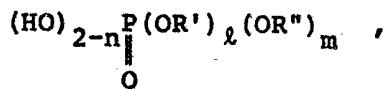
R E V E N D I C A T I O N S

- 1.- Composition de silicone durcissable (vulcanisable) à la température ordinaire, comprenant un polyorganosiloxane terminé par un silanol, un isocyanate de silyle et un composé organique à liaison Ti-O-P.
- 2.- Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'isocyanate de silyle est un composé de formule $\text{Si}(\text{NCO})_4$, $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ ou $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$, le symbole R désignant un radical hydrocarboné substitué ou non.
- 10 3.- Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'isocyanate de silyle est un produit de condensation partielle résultant de l'hydrolyse partielle des liaisons Si-NCO d'un composé de formule $\text{Si}(\text{NCO})_4$, $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ ou $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$, R désignant un radical hydrocarboné substitué ou non, et dont 15 la molécule comporte trois liaisons Si-NCO ou plus.
- 4.- Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'isocyanate de silyle est un produit de condensation partielle entre un composé de formule $\text{Si}(\text{NCO})_4$, $\text{RSi}(\text{NCO})_3$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$, $\text{ROSi}(\text{NCO})_3$ ou $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{NCO})_2$, R désignant un radical hydrocarboné substitué ou non, et un composé ayant au moins 20 un hydrogène actif pouvant réagir avec au moins une liaison Si-NCO du premier composé, et dont la molécule comporte trois liaisons Si-NCO ou plus.
- 5.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé organique à liaison Ti-O-P est préparé par réaction d'un composé acide du phosphore de formule.

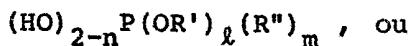
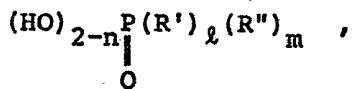


(dans lesquelles R' et R'' représentent chacun un radical hydrocarboné substitué ou non, n est le nombre 0 ou 1 et l et m sont chacun le nombre zéro, 1 ou 2, avec la condition que la somme l + m soit égale à 1 si n = 0 , ou bien 5 soit égale à 2 si n = 1), ou d'un dérivé d'acide pyrophosphorique d'un tel composé, avec un composé organique de titane tétravalent.

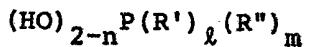
6.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le composé organique à liaison 10 Ti-O-P est un produit d'addition obtenu par addition d'un composé azoté basique de coordination à un composé formé par réaction d'un composé acide du phosphore de formule



15



20



qui ont été définies à la revendication 5, ou d'un dérivé d'acide pyrophosphorique d'un tel composé, avec un composé organique de titane tétravalent.

2529212

1/1

