(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
28 décembre 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/136678 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/544 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)
C08K 5/57 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001342

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2006 (14.06.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0506435 24 juin 2005 (24.06.2005) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 40 Rue De La Haie Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BLANC-MAGNARD, Delphine** [FR/FR]; 6, avenue Jean Jaurès, F-69007 Lyon (FR). **BARRANDON, Georges** [FR/FR]; Le Champ Cidex D44, F-69440 Mornant (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2006/136678 A2

(54) Title: USE OF AN ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION VULCANIZABLE AT ROOM TEMPERATURE TO FORM A SELF-ADHESIVE ELASTOMER

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMPOSITION ORGANOPOLYSILOXANIQUE VULCANISABLE DES LA TEMPERATURE AMBIANTE POUR FORMER UN ELASTOMERE AUTO ADHERENT

(57) Abstract: The invention concerns the use of an organopolysiloxane composition, having prior to use the form of a bicomponent system (RTV-2), vulcanizable at room temperature into a self-adhesive elastomer on a wide variety of substrates even after thermal treatment.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'une composition organopolysiloxanique, présentée avant emploi sous forme bi-composante (RTV-2), vulcanisable dès la température ambiante en élastomère auto-adhérent sur des supports les plus variés même après un traitement thermique.

UTILISATION D'UNE COMPOSITION ORGANOPOLYSILOXANIQUE VULCANISABLE DES LA TEMPERATURE AMBIANTE POUR FORMER UN ELASTOMERE AUTO ADHERENT.

La présente invention concerne l'utilisation d'une composition organopolysiloxanique, présentée avant emploi sous forme bi-composante (RTV-2), vulcanisable dès la température ambiante en élastomère auto-adhérent sur des supports les plus variés en particulier sur le verre, les métaux, le bois, les polycarbonates et les matières plastiques tel que le polychlorure de vinyle (PVC) et ceci même en atmosphère confinée et après un traitement thermique. Plus particulièrement, la présente invention vise des compositions présentées avant emploi sous forme de 2 composantes (RTV-2).

Les compositions organopolysiloxaniques vulcanisables dès la température ambiante sont bien connues et sont classées en 2 groupes distincts: les compositions monocomposantes (RTV-1) et les compositions bicomposantes (RTV-2).

Généralement, les compositions monocomposantes réticulent quand elles sont exposées à l'humidité de l'air, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent réticuler dans un milieu en confiné. Une solution à ce problème est décrite dans la demande de brevet français FR-2603894 qui décrit une composition organopolysiloxane durcissant en élastomère même en atmosphère confinée portant des radicaux acyloxy liés à des atomes de silicium et renfermant un accélérateur de durcissement ajouté avant emploi, choisi parmi les hydroxydes ou les oxydes suivants : CaO, SrO et BaO. Cependant, ces RTV-1 à durcissement accéléré qui peuvent réticuler en confiné présentent l'inconvénient d'adhérer de façon médiocre aux divers substrats tels que métaux, bois, matières plastiques, béton etc...

Une solution qui est actuellement utilisée pour remédier au problème d'adhérence, consiste à mettre en œuvre une phase de primairisation du support avant de réaliser le dépôt du RTV-1. Des primaires usuels sont par exemple un mélange d'alcoxysilanes et de résine en solution organique. Cette étape de primairisation étant assez coûteuse, un système permettant de s'en affranchir est d'un grand intérêt.

Quand aux compositions bicomposantes, elles sont commercialisées et stockées sous la forme de deux composantes, une première composante contenant les matériaux polymériques de base et la deuxième composante contenant le catalyseur. Les deux composantes sont mélangées lors de l'emploi et le mélange réticule sous la forme d'un élastomère relativement dur.

Ces compositions à deux composantes sont bien connues et sont notamment décrites dans l'ouvrage de Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, 2ème édition aux pages 395 à 398.

Ces compositions comportent essentiellement 4 ingrédients différents:
- un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane,
- un agent de réticulation, généralement un silicate ou un polysilicate,
- un catalyseur à l'étain, et
- de l'eau.

Les propriétés mécaniques de ces compositions sont alors ajustées par l'addition de charges.

Dans les brevets US-A-3 801 572 et US-A-3 888 815, des compositions organopolysiloxaniques auto-adhérentes à deux composantes par incorporation dans la composition de silanes à fonction amine sont décrites.

Toutefois, ce brevet ne pose pas le problème, ni ne propose une solution, de fournir des joints autoadhérents et/ou colles qui conservent après un traitement thermique les propriétés suivantes:
1) une adhérence remarquable sur les substrats les plus divers et notamment sur le verre, les métaux en particulier l'aluminium et les matières plastiques, en particulier le PVC, et ceci même après un traitement thermique de longue durée,
2) de bonne propriétés mécaniques après réticulation, et ceci même après un traitement thermique de longue durée, et
3) une bonne tenue à la "réversion". En effet, lorsque ces élastomères sont soumis à un chauffage après réticulation, il se produit très souvent un phénomène que les spécialistes désignent sous le nom de "réversion". Au cours de ce chauffage les élastomères se liquéfient en particulier à cœur. Cette "réversion" peut déjà se produire à des températures supérieures à 80°C. Toutefois, dans la plupart des cas, elle se produit à des températures supérieures à 100°C, et elle est particulièrement marquée lorsque le chauffage des élastomères s'effectue en l'absence totale ou presque de l'air, c'est-à-dire lorsque, au cours du chauffage, les élastomères se trouvent dans un système totalement confiné. Cette "reversion" constitue donc un inconvénient très gênant en particulier pour certaines applications où les élastomères durcis sont chauffés après réticulation.

De plus, le temps de mise en œuvre (« pot-life » ou « temps de travail »), c'est-à-dire le temps pendant lequel la composition peut être utilisée après mélange sans durcir, doit être suffisamment long, pour permettre son utilisation mais suffisamment court pour obtenir un objet moulé manipulable au plus tard quelques minutes après sa fabrication. Il est donc souhaitable que le catalyseur permette d'obtenir un bon compromis entre le temps d'utilisation du mélange catalysé

et le temps au bout duquel l'objet moulé est manipulable. En outre, le catalyseur doit conférer au mélange catalysé :

1) un temps d'étalement qui ne varie pas en fonction de la durée au stockage.

2) une vitesse de prise rapide à température ambiante (en surface et en confiné) tout en conservant un temps de travail suffisamment long (de l'ordre de quelques minutes) pour permettre son utilisation, et

3) une bonne extrudabilité.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un nouveau RTV-2 de polycondensation permettant d'obtenir après mélange des deux composantes et réticulation un excellent compromis en matière de cinétique de prise et de propriétés d'adhésion, même après un traitement thermique de longue durée, tout en obtenant une bonne tenue à la « réversion thermique ».

Plus précisément, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition organopolysiloxanique vulcanisable en élastomère silicone dès la température ambiante par des réactions de polycondensation pour la préparation de joints autoadhérents et/ou colles qui conservent après un traitement thermique à une température ≥ à 100°C pendant 3 jours une bonne adhésion :

- une contrainte à la rupture ≥ 1,2 MPa et
- un faciès de rupture cohésif ≥ 70%.

La dite composition organopolysiloxanique comprenant:

(a) une base silicone apte à durcir en élastomère silicone en présence d'un catalyseur par des réactions de polycondensation comprenant :

- pour 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)**,
- de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)**, et
- de 0,001 à 10 parties en poids d'eau, et

(b) une quantité catalytiquement efficace d'un système catalytique **(D)** de polycondensation,

ladite composition étant caractérisée en ce que le système catalytique **(D)** consiste en un mélange d'un composé stanno-siliciques **(D1)** et d'au moins un composé polyalcoxysilane aminé **(D3)**, lesdits composés répondant aux définitions suivantes :

- le composés stanno-siliciques **(D1)** est le produit de la réaction d'au moins un organoalcoxysilane répondant à la formule générale **(I)** suivante:

$$R^0_aSi(OR^1)_{4-a}$$

(I)

avec au moins un sel de dialkyl-étain répondant à la formule générale **(II)** suivante :

$$R^2R^3Sn(OCOR^4)_2$$

(II)

formules dans lesquelles :

- les substituants R^0 représentent : un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- les substituants R^1, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ; R^1 peut signifier en outre un radical ROR'^1 dans lequel R est un radical hydrocarboné divalent ayant jusqu'à 6 atomes de carbone et R'^1 représentent un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ;
- a= 0, 1, 2 ou 3 ;
- les substituants R^2, R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment les uns des autres, un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique; et
- le composé polyalcoxysilane aminé **(D3)** a pour formule générale :

$$(R^5)_b(R^6)_cSi(OR^7)_{4-(b+c)}$$

(III)

formule dans laquelle :

- b= 0 ou 1;
- c= 1 ;
- R^5 représente un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- R^7 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ;
- R^6 représente un groupement fonctionnel de formule :

$$-Z-(X)_n$$

avec :

- n=1 ou 2 ;
- Z représente un radical divalent dérivé d'un groupe choisi parmi : un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, un groupe carbocyclique, saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; ledit radical divalent étant éventuellement substitué ou interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou au moins un atome d'azote ;
- X représente :

- un reste $—NR^8R^9$ où les substituants R^8 et R^9, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un groupe amino, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, les substituants R^8 et R^9 pouvant éventuellement en outre former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle comportant dans le cycle 3 à 6 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes(s) d'azote ; ou

- un radical $—R^{10}—NH_2$ où le symbole R^{10} représente un radical divalent dérivé d'un groupe choisi parmi : un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, un groupe carbocyclique, saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; et un groupe présentant une partie hydrocarbonée aliphatique, saturée ou insaturée et une partie carbocyclique saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; ledit radical divalent étant éventuellement substitué ou interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou au moins un atome d'azote ;

ledit polyalcoxysilane aminé **(D3)** pouvant éventuellement se présenter sous la forme d'un hydrocondensat dérivé de la formule **(III)**.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé stanno-silicique **(D1)** est préparé suivant les étapes suivantes :

a) on fait réagir à une température ≥ 80°C, de préférence comprise entre 95°C et 140°C, au moins un organoalcoxysilane **(I)** selon la revendication 1 avec au moins un sel de dialkyl-étain **(II)** selon la revendication 1, et

b) on isole le produit résultant.

Dans ce qui précède, par groupe hydrocarboné aliphatique, on entend un groupe linéaire ou ramifié, de préférence comprenant de 1 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués.

Avantageusement, ledit groupe hydrocarboné aliphatique comprend de 1 à 18 atomes de carbone, mieux de 1 à 8 atomes de carbone et mieux encore de 1 à 6 atomes de carbone.

A titre de groupe hydrocarboné aliphatique saturé, on peut citer les groupes alkyle, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, 2-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, hexyle, isohexyle, néohexyle, 1-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1-méthyl-1-éthylpropyle, heptyle, 1-méthylhexyle, 1-propylbutyle, 4,4-diméthylpentyle, octyle, 1-méthylheptyle, 2-éthylhexyle, 5,5-diméthylhexyle, nonyle, décyle, 1-méthylnonyle, 3,7-diméthyloctyle et 7,7-diméthyloctyle, hexadécyle.

Les groupes hydrocarbonés aliphatiques insaturés comprennent une ou plusieurs insaturations, de préférence une, deux ou trois insaturations de type éthylénique (double liaison) ou/et acétylénique (triple liaison).

Des exemples en sont les groupes alcényle ou alcynyle dérivant des groupes alkyle définis ci-dessus par élimination de deux atomes d'hydrogène, ou plus. De manière préférée, les groupes hydrocarbonés aliphatiques insaturés comprennent une seule insaturation.

Dans le cadre de l'invention, on entend par groupe carbocyclique, un radical monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitué, de préférence en C_3-C_{50}. De façon avantageuse, il s'agit d'un radical en C_3-C_{18}, de préférence mono-, bi- ou tricyclique. Lorsque le groupe carbocyclique comprend plus d'un noyau cyclique (cas des carbocycles polycycliques), les noyaux cycliques sont condensés deux à deux. Deux noyaux condensés peuvent être orthocondensés ou péricondensés.

Le groupe carbocyclique peut comprendre, sauf indications contraires, une partie saturée et/ou une partie aromatique et/ou une partie insaturée.

Des exemples de groupes carbocycliques saturés sont les groupes cycloalkyle. De manière préférée, les groupes cycloalkyle sont en C_3-C_{18}, mieux encore en C_5-C_{10}. On peut citer notamment les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, adamantyle ou norbornyle.

Le carbocycle insaturé ou toute partie insaturée de type carbocyclique présente une ou plusieurs insaturations éthyléniques, de préférence une, deux ou trois. Il présente avantageusement de 6 à 50 atomes de carbone, mieux encore de 6 à 20, par exemple de 6 à 18. Des exemples de carbocycles insaturés sont les groupes cycloalcényles en C_6-C_{10}.

Des exemples de radicaux carbocycliques aromatiques sont les groupes (C_6-C_{18})aryles, mieux encore (C_6-C_{12})aryles et notamment phényle, naphtyle, anthryle et phénanthryle.

Un groupe présentant à la fois une partie aliphatique hydrocarbonée telle que définie ci-dessus et une partie carbocyclique telle que définie ci-dessus est, par exemple, un groupe arylalkyle tel que benzyle, ou un groupe alkylaryle tel que tolyle.

Les substituants des groupes ou parties aliphatiques hydrocarbonés et des groupes ou parties carbocycliques sont, par exemple, des groupes alcoxy dans lesquels la partie alkyle est préférablement telle que définie ci-dessus.

Selon un mode particulièrement avantageux, les substituants de l'organoalcoxysilane de formule **(I)** et du sel de dialkyl-étain de formule **(II)** sont définis de la manière suivante :

- R^0 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} ou un radical aryle en C_6-C_{18} ; de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, i-propyle, n-butyle, t-butyle, cyclohéhyle ou phényle ;

- R^1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8 ; de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, i-propyle, n-butyle ou t-butyle et encore plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle,
- R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} ou un radical aryle en C_6-C_{18} ; de préférence un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, et
- R^4 représente radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{30}, de préférence un radical alkyle linéaire en C_1-C_{20} et encore plus préférentiellement un radical méthyle ou un radical undécane (en C_{11}).

Les organoalcoxysilanes de formule **(I)** sont des composés bien connus décrits notamment dans les brevets français FR-1 330 625, FR-2 121 289, FR-2 121 631, FR-2 458 572 et FR-2 592 657 cités comme référence.

On peut par exemple utiliser les silanes de formule :

$CH_3Si(OCH_3)_3$

$CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$

$CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$Si(OCH_2CH_2OCH_3)_4$

$Si(OCH_3)_4$

$Si(OCH_2CH_3)_4$

$CH_2=CH\text{-}Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$C_6H_5Si(OCH_3)_3$

$C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$CH_3Si[(OCH_2CH(CH_3)(OCH_3)]_3$

Selon un mode particulièrement avantageux, l'organoalcoxysilane de formule **(I)** est le tétraéthoxysilane ou le tétraméthoxysilane.

Les sels de dialkyl-étain de formule **(II)** sont des composés bien connus décrits notamment dans le brevet français FR-2 592 657 cité comme référence.

On peut par exemple utiliser les sels de dialkyl-étain de formule :

$(CH_3COO)_2\,Sn\,(CH_3)_2$

$(CH_3COO)_2\,Sn$ (n-butyle)$_2$

$(CH_3COO)_2\,Sn$ (n-octyle)$_2$

$[CH_3(CH_2)_8COO]_2\,Sn\,(CH_3)_2$

$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO]_2\,Sn\,(CH_3)_2$

$(CH_3COO)_2\,Sn\,(CH_2C_6H_5)_2$

$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO]_2\,Sn\,(CH_3)_2$

$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO]_2\,Sn$ (n-butyle)$_2$

$[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2\,Sn$ (n-butyle)$_2$

$[CH_3(CH_2)_7$ -CH=CH-$(CH_2)_7\,COO]_2\,Sn$ (n-butyle)$_2$

$[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2\,Sn\,(C_2H_5)_2$

$[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2\,Sn$ (n-butyle)$_2$

$[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2\,Sn$ (n-octyle)$_2$

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le sel de dialkyll-étain de formule **(II)** est choisi parmi le groupe constitué par :

- le dilaurate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2 \text{ ; et}$$

- le diacétate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$$

Selon un autre mode de réalisation préféré :

- le composé stanno-siliciques **(D1)** est :
  - le produit de la réaction entre le tétraméthoxysilane et le dilaurate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2 \text{ ; ou}$$

  - le produit de la réaction entre le tétraéthoxysilane et le diacétate de dibutylétain de formule.:

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$$

Comme exemples concrets de composés de type polyalcoxysilane aminé **(D3)** peuvent être cités ceux de formules ci-après :

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OC_2H_5)_3$

$[H_2N(CH_2)_4]Si(OCH_3)_3$

$[H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2]SiCH_3(OCH_3)_2$

$[H_2NCH_2]Si(OCH_3)_3$

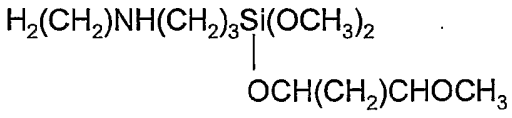
$[n\text{-}C_4H_9\text{-}HN\text{-}CH_2]Si(OCH_3)_3$

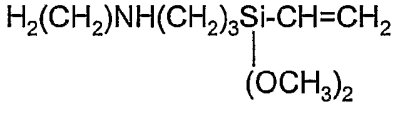
$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH2CH_2OCH_3)_3$

$[CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$





La préparation des composés polyalcoxysilane aminé **(D3)** figure plus spécialement dans des brevets américains US-2 754 311, US-2 832 754, US-2 930 809 et US-2 971 864.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser comme système catalytique **(D)** la combinaison suivante :

- un composé stanno-siliciques **(D1)** qui est le produit de la réaction entre :
  - le tétraméthoxysilane et le dilaurate de dibutylétain de formule :
    $[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$;ou
  - le tétraéthoxysilane et le diacétate de dibutylétain de formule :
    $[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$
- et un composé polyalcoxysilane aminé **(D3)** de formule :
  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

Description de la base silicone :

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

Le système catalytique qui vient d'être décrit est utilisé pour permettre ou faciliter le durcissement en élastomères silicones, dès la température ambiante, de bases

polyorganosiloxaniques réticulable par des réactions de polycondensation se présentant sous la forme de bi-composant. Le système catalytique étant incorporé dans une des fractions avec un agent réticulant **(B)** alors que l'autre fraction contient un polyorganosiloxane réactif **(A)** et l'eau.

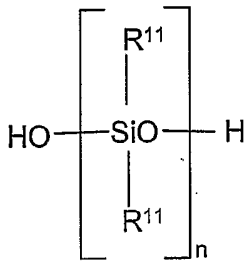
Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition organopolysiloxanique selon l'invention comprend :

(a) une base silicone apte à durcir en élastomère silicone en présence d'un catalyseur par des réactions de polycondensation comprenant :

- pour 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)** dont les radicaux organiques sont des radicaux hydrocarbonés de préférence choisi parmi le groupe constitué par : les alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; les cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; les alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone et les cycloalcényles ayant de 5 à 8 atomes de carbone ;
- de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)** choisi parmi le groupe constitué par : les polyacoxysilanes, les produits provenant de l'hydrolyse partielle d'un polyalcoxysilane et les polyalcoxysiloxanes ;
- de 0 à 250 parties en poids, de préférence de 5 à 200 parties en poids, d'au moins une charge **(C)** ;
- de 0,001 à 10 parties en poids d'eau,
- de 0 à 100 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes,
- de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)**,
- de 0 à 70 parties en poids de résines polyorganosiloxanes **(G)**, et
- de 0 à 20 parties d'additifs auxiliaires **(H)** connus de l'homme de métier, tels que des agents plastifiant ; des ralentisseurs de réticulation, des huiles minérales, des agents antimicrobien, des additifs de tenue thermique tels que les oxydes de titane, de fer ou de cérium, et

(b) de 0,1 à 50 parties en poids du système catalytique **(D)** de polycondensation.

Le polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)** utilisable dans les bases silicones selon l'invention sont plus particulièrement ceux répondant à la formule **(1)** suivante :



(1)

formule dans laquelle :

- les substituants R^{11}, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13}, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;et
- n a une valeur suffisante pour conférer aux polyorganosiloxane de formule **(1)** une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 1.000.000 mPa.s ;

Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polyorganosiloxane réactif **(A)** un mélange constitué de plusieurs polyorganosiloxanes hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polyorganosiloxanes hydroxylés de formule **(1)** peuvent éventuellement comprendre des motifs T de formule $R^{12}SiO_{3/2}$ et/ou des motifs Q de formule $SiO_{4/2}$ dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

On met en oeuvre des polymères hydroxylés diorganopolysiloxanes linéaires réactifs **(A)** ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 50 à 200.000 mPa.s.

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

Les substituants R^{11} et R^{12} mentionnés ci-avant pour les polyorganosiloxane réactifs **(A)** peuvent être choisis parmi les radicaux suivants:

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,

- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle, et
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux β-cyanoéthyle et γ-cyanopropyle.

Comme exemples de radicaux R^{11} et R^{12}, on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux vinyle, les radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux R^{11} et R^{12} substitués, on peut citer les radicaux trilfuoro-3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

Dans les produits de formule **(1)** généralement utilisés industriellement, au moins 60 % en nombre des radicaux R^{11} et R^{12}sont des radicaux méthyle, les autres radicaux étant généralement des radicaux phényle et/ou vinyle.

Comme agent de réticulation **(B)** on peut citer :
- les silanes de formule générale **(2)** suivante :

$$R^{13}{}_k Si(OR^{14})_{(4-k)} \qquad \textbf{(2)}$$

dans laquelle les symboles R^{14}, identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, éthyl-2 hexyle, des radicaux oxyalkylènes en C_3-C_6, le symbole R^{13} représente un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique et k est égal à 0 ou 1 ; et
- les produits d'hydrolyse partielle du silane de formule **(2)**.

Comme exemple de radicaux alcoxyalkylène en C_3-C_6 on peut citer les radicaux suivants :
$CH_3OCH_2CH_2$-
$CH_3OCH_2CH(CH_3)$-
$CH_3OCH(CH_3)CH_2$-
$C_2H_5OCH_2CH_2CH_2$-

Le symbole R^{13} représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{10} englobant:
- les radicaux alkyles en C_1-C_{10} tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle,
- les radicaux vinyle, allyle, et
- les radicaux cycloalkyles ce C_5-C_8 tels que les radicaux phényle, tolyle et xylyle.

Les agents réticulants **(B)** de formule **(2)** sont des produits accessibles sur le marché des silicones ; de plus leur emploi dans les compositions durcissant dès la température ambiante est connu ; il figure notamment dans les brevets français FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 et FR-A-2 067 636.

Parmi les agents de réticulation **(B)**, on préfère plus particulièrement les alkyltrialcoxysilanes, les silicates d'alkyle et les polysilicates d'alkyle, dans lesquels les radicaux organiques sont des radicaux alkylés ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les silicates d'alkyle peuvent être choisis parmi le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle et les polysilicates choisis parmi les produits d'hydrolyse partielle de ces silicates ; ce sont des polymères constitués d'une proportion importante de motifs de formule :
$(R^{14}O)_3SiO_{1/2}$, $R^{14}OSiO_{3/2}$, $(R^{14}O)_2SiO_{2/2}$ et $SiO_{4/2}$;
le symbole R^{14} représentant les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle et/ou n-propyle. Pour les caractériser, on se base habituellement sur leur teneur en silice qui est établie par dosage du produit d'hydrolyse d'un échantillon.

Comme autres exemples d'agents de réticulation **(B)** qui peuvent être utilisés, on cite plus particulièrement les silanes suivants :

$CH_3Si(OCH_3)_3$; $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$; $C_2H_5Si(OCH_3)_3$

$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$; $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$C_6H_5Si(OCH_3)_3$; $[CH_3][OCH(CH_3)CH_2OCH_3]Si[OCH_3]_2$

$Si(OCH_3)_4$; $Si(OC_2H_5)_4$; $Si(OCH_2CH_2CH_3)_4$; $Si(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$

$Si(OC_2H_4OCH_3)_4$; $CH_3Si(OC_2H_4OCH_3)_3$; $ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$;

Comme autres exemples d'agent de réticulation **(B)**, on peut citer le polysilicate d'éthyle, ou le polysilicate de n-propyle.

On utilise généralement de 0,1 à 60 parties en poids d'agent réticulant de formule **(2)** pour 100 parties en poids de polymère réactif de formule **(1)**.

Les compositions selon l'invention peuvent comporter en outre des charges **(C)** renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage qui sont de préférence choisies parmi les charges siliceuses.

Les charges renforçantes sont choisies de préférence parmi les silices de combustion et les silices de précipitation. Elles ont, en général, une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m^2/g, de préférence supérieure à 70 m^2/g, une dimension moyenne des

particules primaires inférieures à 0,1 µm (micromètre) et une densité apparente inférieure à 200 g/litre.

Ces silices peuvent être incorporées telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthyldisiloxane, l'octaméthyldisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthyldisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinyldichlorosilane , le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthyldiméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane et le triméthylméthoxysilane.

Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %, de préférence 18 % environ.

Les charges semi-renforçantes ou de bourrage ont un diamètre particulaire supérieur à 0,1 µm (micromètre) et sont choisies parmi le quartz broyé, les argiles calcinées et les terres de diatomées.

Outre les constituants principaux **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(D)**, des polymères polyorganosiloxanes linéaires non réactif **(E)** peuvent être introduits dans le dessein d'agir sur les caractéristiques physiques des compositions conformes à l'invention et/ou sur les propriétés mécaniques des élastomères issus du durcissement de ces compositions.

Ces polymères polyorganosiloxanes linéaires non réactif **(E)** sont bien connus; ils comprennent plus spécialement: des polymères α,ω-bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes de viscosités d'au moins 10 mPa.s à 25°C, formés essentiellement de motifs diorganosiloxy et d'au plus 1 % de motifs monoorganosiloxy et/ou siloxy, les radicaux organiques liés aux atomes de silicium étant choisis parmi les radicaux méthyle, vinyle et phényle, 60 % au moins de ces radicaux organiques étant des radicaux méthyle et 10 % au plus étant des radicaux vinyle. La viscosité de ces polymères peut atteindre plusieurs dizaines de millions de mPa.s à 25°C; ils comprennent donc des huiles d'aspect fluide à visqueux et des gommes molles à dures. Ils sont préparés selon les techniques usuelles décrites plus précisément dans les brevets français FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764, FR-A-1 370 884. On utilise de préférence les huiles α,ω-bis(triméthylsiloxy) diméthylpolysiloxanes de viscosité allant de 10 mPa.s à 1 000 mPa.s à 25°C. Ces polymères qui jouent le rôle de plastifiants peuvent être introduits à raison d'au plus 70 parties, de préférence de 5 à 20 parties, pour 100 parties des polymères réactifs α, ω - dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)**.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre avantageusement comprendre au moins une résine silicone **(G)**. Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule $R'''_3SiO_{1/2}$ (motif M), $R'''_2SiO_{2/2}$ (motif D),

$R'''SiO_{3/2}$ (motif T) et $SiO_{4/2}$ (motif Q). Les radicaux R''' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, les radicaux vinyle, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. De préférence, les radicaux alkyles présentent de 1 à 6 atomes de carbone inclus. Plus particulièrement, on peut citer comme radicaux R alkyle, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle. Ces résines sont de préférence hydroxylées et ont dans ce cas une teneur pondérale en groupe hydroxyle comprise entre 5 et 500 meq/100 g.

Comme exemple de résines, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT.

La réticulation en élastomère des bases polyorganosiloxanes (par réaction de polycondensation) qui viennent d'être décrites est réalisée sous l'effet du système catalytique **(D)** défini ci-dessus. Ces compositions réticulent à température ambiante en présence d'eau contenue dans la composition.

Pour la mise en œuvre des compositions silicones selon l'invention, on produit chaque composition sous forme d'un système bicomposant formé de deux parties **P1** et **P2**, destinées à être mise en contact l'une à l'autre pour produire l'élastomère réticulé par polycondensation.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention est relative à un système bicomposant précurseur de la composition organopolysiloxanique selon l'invention caractérisé :

- en ce qu'il se présente en deux parties **P1** et **P2** distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition, et
- en ce que l'une de ces parties comprend le système catalytique **(D)** tel que défini ci-dessus et l'agent ou les agents de réticulation **(B)** alors que l'autre partie est exempte des espèces précitées et comprend :
  - 100 parties en poids du (ou des) polymère(s) réactif(s) α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane(s) **(A)**, et
  - de 0.001 à 10 partie(s) en poids d'eau.

Selon un mode de réalisation préféré, le système bicomposant précurseur de la composition organopolysiloxanique selon l'invention est caractérisé en ce que:

- la partie **P1** comprend :
  - 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)** dont les radicaux organiques sont des radicaux hydrocarbonés de préférence choisi parmi le groupe constitué par : les alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; les cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; les alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone et les cycloalcényles ayant de 5 à 8 atomes de carbone ;
  - de 0,001 à 10 parties en poids d'eau,

- de 0 à 250 parties en poids, de préférence de 5 à 200 parties, d'au moins une charge **(C)**;
- de 0 à 100 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes,
- de 0 à 70 parties en poids de résines polyorganosiloxanes **(G)**, et
- de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)** ; et

- la partie **P2** comprend
  - de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)** choisi parmi le groupe constitué par : les polyacoxysilanes, les produits provenant de l'hydrolyse partielle d'un polyalcoxysilane et les polyalcoxysiloxanes ;
  - de 0,1 à 50 parties en poids du système catalytique **(D)** de polycondensation tel que défini selon l'une quelconques des revendications 1 et 3 à 8.
  - de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)**,
  - de 0 à 70 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes, et
  - de 0 à 125 parties en poids, de préférence de 0,1 à 40 parties, d'au moins une charge **(C)**.

Les compositions bi-composantes selon l'invention peuvent être mises en formes, extrudées ou en particulier moulées suivant des formes variées, puis être durcies à la température ambiante en un élastomère.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiement et/ou le collage dans l'industrie du bâtiment, l'industrie du transport (exemples : automobile, aérospatiale, ferroviaire, maritime et aéronautique), l'assemblage des matériaux les plus divers (métaux, matières plastiques, caoutchoucs naturels et synthétiques, bois, cartons, polycarbonate, faïence, brique, céramique, verre, pierre, béton et éléments de maçonnerie), l'isolation de conducteurs électriques, l'enrobage de circuits électroniques et la préparation de moules servant à la fabrication d'objets en résines ou mousses synthétiques.

En outre, elles conviennent pour la formation de joints "in-situ" utilisés dans l'industrie automobile. Ces joints "in-situ" englobent plusieurs types, à savoir les joints "écrasés" (dits « flués »), les joints "en forme" (dits « profilés sur pièce ») et les joints "injectés".

Les joints "écrasés" sont formés à la suite de l'application d'un cordon pâteux des compositions sur la zone de contact entre 2 éléments métalliques ou plastiques à assembler. Le cordon pâteux est d'abord déposé sur l'un des éléments puis l'autre élément est aussitôt appliqué sur le premier; il en résulte un écrasement du cordon avant qu'il ne se transforme en élastomère. Ce type de joints s'adresse à des assemblages ne devant pas être couramment démontés (joints de carter d'huile, joints de carter de distribution...).

Les joints "en forme" sont également obtenus à la suite de l'application d'un cordon pâteux des compositions sur la zone de contact entre 2 éléments à assembler. Toutefois, après la dépose du cordon pâteux sur l'un des éléments on attend le durcissement complet du cordon en élastomère et à ce moment-là seulement applique le deuxième élément sur le premier.

Par ailleurs les joints, par leurs caractères caoutchouteux ou fluides, épousent toutes les irrégularités des surfaces à jointoyer de ce fait, il est inutile :
(1) d'usiner soigneusement les surfaces métalliques devant être mises en contact les unes avec les autres, et
(2) de serrer avec force les assemblages obtenus; ces particularités permettent de supprimer dans une certaine mesure, des joints de fixation, des entretoises, des nervures destinés habituellement à raidir et renforcer les éléments des assemblages.

Comme les compositions conformes à l'invention durcissent rapidement à température ambiante et même en milieu confiné, il en résulte que les joints "en forme" (et aussi les autres joints "in-situ") découlant du durcissement de ces compositions sont auto-adhérents et peuvent être fabriqués dans des conditions de fabrication industrielle très contraignantes. Ils peuvent, par exemple, être fabriqués sur les chaînes de montage usuelles de l'industrie automobile munies d'un appareil automatique de dépose des compositions. Cet appareil automatique possède bien souvent une tête mélangeuse et d'une buse de dépose, celle-ci se déplaçant selon le profil des joints à fabriquer.

Les compositions, fabriquées et distribuées au moyen de cet appareil doivent avoir une durée de durcissement bien ajustée pour d'une part éviter des prises en masse dans la tête mélangeuse et d'autre part obtenir une réticulation complète après la fin de la dépose du cordon pâteux sur les pièces à jointoyer. Ces joints "en forme" conviennent plus spécialement pour les joints de couvre-culbuteurs, de couvercles de boites à vitesses, d'entretoises de distribution et même de carters d'huile.

Les joints injectés sont formés en milieu confiné, dans des cavités souvent complètement closes; les compositions placées dans ces cavités se transforment rapidement en élastomères. Ces joints peuvent assurer par exemple l'étanchéité des paliers de vilbrequins.

Les compositions conformes à l'invention conviennent également pour la formation de joints et/ou colles à durcissement rapide et auto-adhérent dans d'autres domaines que l'automobile.

Ainsi elles peuvent servir à coller et à jointoyer des armoires électriques en matière plastique, à produire des joints et/ou colles :
- pour des appareils électroménagers notamment pour assembler des pièces telles les parois vitrées et métalliques des fours, des pièces d'aspirateur et de fer à repasser,
- pour des boîtiers électroniques utilisés par exemple dans l'automobile (exemples répartiteur de frein....).
- pour l'assemblage, le collage, jointement de réservoir par exemple dans l'industrie automobile.

Les compositions conformes à l'invention conviennent tout particulièrement pour la formation de joints en milieu confiné et susceptible de subir un traitement thermique de part le type d'application, par exemple pour des joints utilisés pour coller des éléments dans des appareils électroménagers tels que des fours à cuisson. En effet, dans certaines applications, le joint doit supporter des températures supérieures ou égales à 100°C tout en maintenant une adhésion conforme aux besoins de l'application.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition selon l'invention ou d'un système bicomposant selon l'invention pour la fabrication de joints autoadhérents et/ou de colles en particulier dans l'industrie automobile ou dans le domaine de l'électroménager.

Le dernier objet de l'invention concerne un joint autoadhérent et/ou une colle préparés par durcissement à température ambiante :
- d'une composition organopolysiloxanique telle que définie selon l'invention, ou
- d'une composition organopolysiloxanique issue du mélange des parties P1 et P2 du bicomposant tel que défini selon l'invention.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition selon l'invention ou d'un système bicomposant selon l'invention pour la fabrication de joints autoadhérents et/ou de colles en particulier dans l'industrie automobile ou dans le domaine de l'électroménager.

Le joint autoadhérent et/ou la colle conservent après un traitement thermique une bonne adhésion.

Selon un mode particulier de l'invention le joint autoadhérent et/ou la colle conservent après un traitement thermique ≥ à 100°C pendant 3 jours une bonne adhésion, c'est à dire :
- une contrainte à la rupture ≥ 1,2 MPa et
- un faciès de rupture cohésif ≥ 70%.

Selon un mode particulier de l'invention le joint autoadhérent et/ou la colle conservent après un traitement thermique de bonnes propriétés mécaniques, en particulier après un traitement thermique ≥ à 100°C pendant 3 jours les propriétés mécaniques sont les suivantes :

- La Dureté Shore A après traitement thermique ≥ 0,7 x Dureté Shore A avant traitement thermique, et
- La résistance à la rupture après traitement thermique ≥ 0,7 x résistance à la rupture avant traitement thermique.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition selon l'invention ou d'un système bicomposant selon l'invention pour la fabrication de joints autoadhérents et/ou de colles présentant des propriétés de tenue aux fluides de groupes motopropulseurs utiles en particulier dans l'industrie automobile.

Selon un mode particulier de l'invention, le joint autoadhérent et/ou la colle selon l'invention conservent après un vieillissement à 150°C dans une huile 0w30 pendant 3 jours de bonnes propriétés mécaniques.

- Dureté Shore A après un vieillissement ≥ 0,6 x Dureté Shore A avant traitement thermique,
- Résistance à la rupture après traitement thermique ≥ 0,6 x Résistance à la rupture avant traitement thermique.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif nullement limitatif.

EXEMPLE :

Préparation de composition silicone réticulant à température ambiante par réaction de polycondensation

On prépare une composition bi-composante comprenant les parties P1 et P2 suivantes :

1) Partie P1 :

On prépare un mélange par malaxage des ingrédients suivants :

- **a** : silice de pyrogénation ayant une surface spécifique BET de 200 m^2/g,
- **b** : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 100 mPa.s à 25°C
- **c** : huile polydiméthylsiloxane hydroxylée bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(CH_3)_2(OH)SiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 3500 mPa.s à 25°C,
- **d** : quartz broyé présentant un diamètre moyen de particules de 10 µm,
- **e** : eau, et
- **f** : huile polydiméthylsiloxane hydroxylée bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$ ayant une viscosité de 50 mPa.s à 25°C.

2) Partie P2:

- **D1 : h1** ou **h2**, avec :
  - **h1** : composé stanno-silicique qui est le produit de réaction de $Si(OCH_3)_4$ et du dilaurate de dibutylétain (DLDBE) de formule $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Sn(n\text{-butyle})_2$ (température de réaction = 100°C) ;
  - **h2** : composés stanno-silicique qui est le produit de réaction de $Si(OC_2H_5)_4$ et du diacétate de dibutylétain (DADBE) de formule : $[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$ (température de réaction = 130°C).
- **i**: composé organoaminosilane **(D3)** de formule: $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
- **j** : polysilicate d'éthyle $(SiOC_2H_5)_4$;
- **l**: huile polyméthylphénylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 125 mPa.s à 25°C
- ingrédient **a** précité ; et
- ingrédient **d** précité.

Le Tableau 1 ci-après donne les compositions.

Tableau 1 :

COMPOSITIONS : PARTIES EN POIDS				
	Ingrédients	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Partie P1	a	6,6	6,6	6.5
	b	3,0	3,0	0
	c	51,0	51,0	50.0
	d	42,3	42,3	41.5
	e	0,075	0,075	0.074
	f	1,8	1,8	2.0
Partie P2	h1	1.21	0	0
	h2	0	1.21	5.9
	i	2.33	2.33	21.4
	j	1,25	1,25	8.3
	k	4,42	4,42	18.8
	a	0,5	0,5	8.0
	d	2,0	2,0	0
	l	0.0	0.0	37.6

3) Mise en œuvre :

A 100 parties en volume de la composante P1 on ajoute 10 parties en volume de la composante P2. On obtient des joints autoadhérents qui même après un traitement thermique à 220°C de 3 jours présentent une adhésion remarquable sur un support Verre/Inox, comme le montrent les résultats du tableau 2.

Afin d'évaluer les propriétés d'adhérence des compositions (après mélange des deux composantes P1 et P2) avant et après un traitement thermique de 3 jours à 220°C, il a été réalisé des collages mixtes (norme MNRPS-748, joint de 1 mm d'épaisseur) entre Verre/Inox.

Tableau 2 :

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Temps de travail (min.)		1 à 2	1 à 2	1 à 2
Assemblage manipulable en 10 minutes maximum		Oui	Oui	Oui
Propriétés avant traitement thermique (Après 5 jours à 23°C)	Test d'adhésion Contrainte à la rupture (MPa)	2,0	1.9	2.0
	Type de rupture (% de cohésion)	100	100	100
Propriétés après traitement thermique (3 jours à 220°C)	Test d'Adhésion Contrainte à la rupture (MPa)	1.75	1.75	2.0
	Type de rupture (% de cohésion)	100	100	100
Propriétés après traitement thermique (3 jours à 250°C)	Test d'Adhésion Contrainte à la rupture (MPa)	non mesuré	non mesuré	1.8
	Type de rupture (% de cohésion)	non mesuré	non mesuré	100

- Contrainte à la rupture : mesures effectuées selon les indications de la Norme MNRPS-748),

- Cohésion : mesures effectuées selon les indications de la Norme MNRPS-748).

Pour l'Exemple 3 :

A 100 parties en volume de la composante P1 on ajoute 10 parties en volume de la composante P2. On obtient des joints autoadhérents qui même après un traitement thermique en pointe (3 jours à 220°C ou à 250°C ou à 300°C) ou en continu (1000h à 250°C) présentent des propriétés mécaniques remarquables, comme le montrent les résultats du tableau 3.

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des compositions (après mélange des deux composantes P1 et P2) avant et après un traitement thermique, il a été réalisé des mesures de Dureté-Shore A (DSA) selon les indications de la norme ASTM-D2240 et des mesures d'allongement à la rupture (A/R, %) et de résistance à la rupture (R/R, MPa) selon les indications de la norme ASTM-D412. Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3 :

Propriétés mécaniques			Exemple 3
A l'initial	Propriétés mécaniques après 5 jours à 23°C	DSA	51
		A/R	135
		R/R	3.62
Vieillissement thermique en pointe	Propriétés mécaniques après 5 jours à 23°C + 3 jours à 220°C	DSA	44
		A/R	161
		R/R	3.61
	Propriétés mécaniques après 5 jours à 23°C + 3 jours à 250°C	DSA	48
		A/R	136
		R/R	3.75
	Propriétés mécaniques après 5 jours à 23°C + 3 jours à 300°C	DSA	67
		A/R	75
		R/R	4.97
Vieillissement thermique en continu	Propriétés mécaniques après 5 jours à 23°C + 1000h à 250°C	DSA	79
		A/R	77
		R/R	6.30

REVENDICATIONS

1 - Utilisation d'une composition organopolysiloxanique vulcanisable en élastomère silicone dès la température ambiante par des réactions de polycondensation pour la préparation de joints autoadhérents et/ou colles qui conservent après un traitement thermique à une température ≥ à 100°C pendant 3 jours une bonne adhésion :

- une contrainte à la rupture ≥ 1,2 MPa et
- un faciès de rupture cohésif ≥ 70%.

La dite composition organopolysiloxanique comprenant:

(a) une base silicone apte à durcir en élastomère silicone en présence d'un catalyseur par des réactions de polycondensation comprenant :

- pour 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)**,
- de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)**, et
- de 0,001 à 10 parties en poids d'eau, et

(b) une quantité catalytiquement efficace d'un système catalytique **(D)** de polycondensation, ladite composition étant caractérisée en ce que le système catalytique **(D)** consiste en un mélange d'un composé stanno-siliciques **(D1)** et d'au moins un composé polyalcoxysilane aminé **(D3)**, lesdits composés répondant aux définitions suivantes :

- le composés stanno-siliciques **(D1)** est le produit de la réaction d'au moins un organoalcoxysilane répondant à la formule générale **(I)** suivante:

$$R^0_aSi(OR^1)_{4-a}$$

(I)

avec au moins un sel de dialkyl-étain répondant à la formule générale **(II)** suivante :

$$R^2R^3Sn(OCOR^4)_2$$

(II)

formules dans lesquelles :

- les substituants R^0 représentent : un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- les substituants R^1, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ; R^1 peut signifier en outre un radical ROR'^1 dans lequel R est un radical hydrocarboné divalent ayant jusqu'à 6 atomes de carbone et R'^1 représentent un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ;
- a= 0, 1, 2 ou 3 ;

- les substituants R^2, R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment les uns des autres, un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique; et
- le composé polyalcoxysilane aminé **(D3)** a pour formule générale :

$$(R^5)_b(R^6)_cSi(OR^7)_{4-(b+c)}$$

(III)

formule dans laquelle :

- b= 0 ou 1;
- c= 1 ;
- R^5 représente un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- R^7 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé ;
- R^6 représente un groupement fonctionnel de formule :

$$-Z-(X)_n$$

avec :

- n=1 ou 2 ;
- Z représente un radical divalent dérivé d'un groupe choisi parmi : un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, un groupe carbocyclique, saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; ledit radical divalent étant éventuellement substitué ou interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou au moins un atome d'azote ;
- X représente :
  - un reste $-NR^8R^9$ où les substituants R^8 et R^9, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un groupe amino, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, les substituants R^8 et R^9 pouvant éventuellement en outre former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle comportant dans le cycle 3 à 6 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes(s) d'azote ; ou
  - un radical $-R^{10}-NH_2$ où le symbole R^{10} représente un radical divalent dérivé d'un groupe choisi parmi : un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, un groupe carbocyclique, saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; et un groupe présentant une partie hydrocarbonée aliphatique, saturée ou insaturée et une partie carbocyclique saturé, insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; ledit radical divalent étant éventuellement substitué ou interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou au moins un atome d'azote ;

ledit polyalcoxysilane aminé **(D3)** pouvant éventuellement se présenter sous la forme d'un hydrocondensat dérivé de la formule **(III)**.

2 – Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que:
(a) la base silicone apte à durcir en élastomère silicone en présence d'un catalyseur par des réactions de polycondensation comprend :
- pour 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)** dont les radicaux organiques sont des radicaux hydrocarbonés de préférence choisi parmi le groupe constitué par : les alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; les cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; les alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone et les cycloalcényles ayant de 5 à 8 atomes de carbone ;
- de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)** choisi parmi le groupe constitué par : les polyacoxysilanes, les produits provenant de l'hydrolyse partielle d'un polyalcoxysilane et les polyalcoxysiloxanes ;
- de 0 à 250 parties en poids, de préférence de 5 à 200 parties en poids, d'au moins une charge **(C)** ;
- de 0,001 à 10 parties en poids d'eau,
- de 0 à 100 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes,
- de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)**,
- de 0 à 70 parties en poids de résines polyorganosiloxanes **(G)**, et
- de 0 à 20 parties d'additifs auxiliaires **(H)** connus de l'homme de métier, tels que des agents plastifiant ; des ralentisseurs de réticulation, des huiles minérales, des agents antimicrobien, des additifs de tenue thermique tels que les oxydes de titane, de fer ou de cérium, et
(b) de 0,1 à 50 parties en poids du système catalytique **(D)** de polycondensation.

3 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé stanno-silicique **(D1)** est préparé suivant les étapes suivantes :
a) on fait réagir à une température ≥ 80°C, de préférence comprise entre 95°C et 140°C, au moins un organoalcoxysilane **(I)** selon la revendication 1 avec au moins un sel de dialkyl-étain **(II)** selon la revendication 1, et
b) on isole le produit résultant.

4 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les substituants de l'organoalcoxysilane de formule **(I)** et du sel de dialkyl-étain de formule **(II)** sont définis de la manière suivante :

- R^0 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} ou un radical aryle en C_6-C_{18} ; de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, i-propyle, n-butyle, t-butyle, cyclohéhyle ou phényle ;
- R^1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8 ; de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, i-propyle, n-butyle ou t-butyle et encore plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle ,
- R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} ou un radical aryle en C_6-C_{18} ; de préférence un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_8, et
- R^4 représente radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{30}, de préférence un radical alkyle linéaire en C_1-C_{20} et encore plus préférentiellement un radical méthyle ou un radical undécane (en C_{11}).

5 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'organoalcoxysilane de formule **(I)** est le tétraéthoxysilane ou le tétraméthoxysilane.

6 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le sel de dialkyll-étain de formule **(II)** est choisi parmi le groupe constitué par :
- le dilaurate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$$; et

- le diacétate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$$

7 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que:
- le composé stanno-siliciques **(D1)** est le produit de la réaction entre le tétraméthoxysilane et le dilaurate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$$; ou

- le produit de la réaction entre le tétraéthoxysilane et le diacétate de dibutylétain de formule :

$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$

8 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que:
- le composé stanno-siliciques **(D1)** est :
  - le produit de la réaction entre le tétraméthoxysilane et le dilaurate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$$; ou

  - le produit de la réaction entre le tétraéthoxysilane et le diacétate de dibutylétain de formule :

$$[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[OCOCH_3]_2$$

- et le composé polyalcoxysilane aminé **(D3)** a pour formule :

$$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$$

9 – Utilisation d'un système bicomposant précurseur de la composition organopolysiloxanique vulcanisable en élastomère silicone dès la température ambiante par des réactions de polycondensation telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la préparation de joints autoadhérents et/ou colles qui conservent après un traitement thermique à une température ≥ à 100°C pendant 3 jours une bonne adhésion :
- une contrainte à la rupture ≥ 1,2 MPa et
- un faciès de rupture cohésif ≥ 70%.

caractérisé :
- en ce qu'il se présente en deux parties **P1** et **P2** distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition, et
- en ce que l'une de ces parties comprend le système catalytique **(D)** tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 8 et l'agent ou les agents de réticulation **(B)** tel(s) que défini(s) selon la revendication 1 ou 2 alors que l'autre partie est exempte des espèces précitées et comprend :
  - 100 parties en poids du (ou des) polymère(s) réactif(s) α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane(s) **(A)** tel(s) que défini(s) selon la revendication 2, et
  - de 0.001 à 10 partie(s) en poids d'eau.

10 – Utilisation d'un système bicomposant selon la revendication 9 caractérisée en ce que :
- la partie **P1** comprend :

- 100 parties en poids d'au moins un polymère réactif α,ω-dihydroxydiorganopolysiloxane **(A)** dont les radicaux organiques sont des radicaux hydrocarbonés de préférence choisi parmi le groupe constitué par : les alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; les cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; les alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone et les cycloalcényles ayant de 5 à 8 atomes de carbone ;
- de 0,001 à 10 parties en poids d'eau,
- de 0 à 250 parties en poids, de préférence de 5 à 200 parties, d'au moins une charge **(C)**;
- de 0 à 100 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes,
- de 0 à 70 parties en poids de résines polyorganosiloxanes **(G)**, et
- de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)** ; et

- la partie **P2** comprend
  - de 0,1 à 60 parties en poids d'au moins un agent de réticulation **(B)** choisi parmi le groupe constitué par : les polyacoxysilanes, les produits provenant de l'hydrolyse partielle d'un polyalcoxysilane et les polyalcoxysiloxanes ;
  - de 0,1 à 50 parties en poids du système catalytique **(D)** de polycondensation tel que défini selon l'une quelconques des revendications 1 et 3 à 8.
  - de 0 à 20 parties en poids d'une base colorante ou d'un agent de coloration **(F)**,
  - de 0 à 70 parties en poids d'au moins un polymère polyorganosiloxane linéaire non réactif **(E)** consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes, et
  - de 0 à 125 parties en poids, de préférence de 0,1 à 40 parties, d'au moins une charge **(C)**.

11 - Utilisation d'une composition organopolysiloxanique telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'un système bicomposant tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 10 pour la fabrication de joints autoadhérents et/ou de colles utiles dans l'industrie automobile ou dans le domaine de l'électroménager.

12 - Utilisation selon la revendication 11 caractérisée en ce que le joint autoadhérent et/ou la colle conservent après un traitement thermique à une température ≥ à 100°C pendant 3 jours de bonnes propriétés mécaniques :

- Dureté Shore A après traitement thermique ≥ 0,7 x Dureté Shore A avant traitement thermique,

- Résistance à la rupture après traitement thermique ≥ 0,7 x Résistance à la rupture avant traitement thermique.

13 – Utilisation selon la revendication 11 pour la fabrication de joints autoadhérents et/ou de colles présentant des propriétés de tenue aux fluides de groupes motopropulseurs utiles en particulier dans l'industrie automobile.

14 - Utilisation selon la revendication 13 caractérisée en ce que le joint autoadhérent et/ou la colle conservent après un vieillissement à 150°C dans une huile 0w30 pendant 3 jours de bonnes propriétés mécaniques.

- Dureté Shore A après un vieillissement ≥ 0,6 x Dureté Shore A avant traitement thermique,
- Résistance à la rupture après traitement thermique ≥ 0,6 x Résistance à la rupture avant traitement thermique.

15 - Joint autoadhérent et/ou colle préparés par durcissement à température ambiante :

- d'une composition organopolysiloxanique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou
- d'une composition organopolysiloxanique issue du mélange des parties P1 et P2 du bicomposant tel que défini selon l'une quelconque des revendications 9 à 10.