Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2387590 A1 2001/04/26

(21) 2 387 590

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/10/19
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/04/26
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/04/15
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/002915
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/029127
(30) Priorité/Priority: 1999/10/20 (99/13080) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C08K 13/02, C08K 5/3492, C08K 5/3435, C08L 83/04

(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA CHIMIE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
DALBE, BERNARD, FR;
PUJOL, JEAN-MARC, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POLYORGANOSILOXANE MONOCOMPOSANTE DURCISSANT EN ELASTOMERE NON JAUNISSANT DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

(54) Title: SINGLE-CONSTITUENT POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION ROOM TEMPERATURE CURABLE INTO NON-YELLOWING ELASTOMER IN THE PRESENCE OF MOISTURE

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention a pour objet une composition monocomposante et non jaunissante à base de polyorganosiloxane(s), stable au stockage en absence d'humidité et réticulant en présence d'humidité en élastomère non jaunissant et adhérent, à base de: (1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable; (2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales G; (3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H; (4i) 0,2 à 6 parties en poids d'un agent aminé M constitué d'au moins une amine cyclique encombrée; (5i) et 0,2 à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence P choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire.

(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
26 avril 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/29127 A1

(51) Classification internationale des brevets[7]:
C08K 13/02, 5/3435, 5/3492, C08L 83/04

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02915

(22) Date de dépôt international:
19 octobre 2000 (19.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/13080 20 octobre 1999 (20.10.1999) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)*: **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)*: **DALBE, Bernard** [FR/FR]; 13, allée de Bretagne, F-69005 Lyon (FR). **PUJOL, Jean-Marc** [FR/FR]; 60, rue de Genève -n° 9-, F-69140 Rillieux (FR).

(74) Mandataire: **DUBRUC, Philippe**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)*: brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *Avec rapport de recherche internationale.*

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.

(54) Title: SINGLE-CONSTITUENT POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION ROOM TEMPERATURE CURABLE INTO NON-YELLOWING ELASTOMER IN THE PRESENCE OF MOISTURE

(54) Titre: COMPOSITION POLYORGANOSILOXANE MONOCOMPOSANTE DURCISSANT EN ELASTOMERE NON JAUNISSANT DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

(57) Abstract: The invention concerns a single-constituent and non-discolouring polyorganosiloxane composition, storage stable in the absence of humidity and curable in the presence of humidity into adhesive and non-yellowing elastomer, based on: (1i) 100 parts by weight of at least a curable linear polyorganosiloxane; (2i) 2 to 170 parts by weight of mineral fillers G; (3i) an efficient amount of a curing catalyst H; (4i) 0.2 to 6 parts by weight of an amine agent M consisting of at least a hindered cyclic amine; (5i) and 0.2 to 8 parts by weight of at least an adherence promoting agent P selected among organosilicon compounds bearing both (1) at least a hydrolysable group bound to the silicon atom and (2) at least an organic group comprising a linear or branched alkyl radical containing 1 to 8 carbon atoms whereof at least one of the carbons bears a primary or secondary amine group.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet une composition monocomposante et non jaunissante à base de polyorganosiloxane(s), stable au stockage en absence d'humidité et réticulant en présence d'humidité en élastomère non jaunissant et adhérent, à base de: (1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable; (2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales G; (3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H; (4i) 0,2 à 6 parties en poids d'un agent aminé M constitué d'au moins une amine cyclique encombrée; (5i) et 0,2 à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence P choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire.

WO 01/29127 A1

Composition polyorganosiloxane monocomposante durcissant en élastomère non jaunissant dès la température ambiante en présence d'humidité.

La présente invention concerne de nouvelles compositions monocomposantes à base de polyorganosiloxane(s) réticulant en élastomères non jaunissants et adhérents, en opérant dès la température ambiante (c'est-à-dire dans un intervalle de températures allant de 5°C à 35°C) et en présence d'humidité.

Les élastomères silicones, appelés communément mastics, sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'étanchéité et l'assemblage. Parmi l'ensemble des propriétés demandées dans ces applications, l'adhérence sur des supports très variés (métalliques, plastiques, bois) est une propriété très importante.

Pour atteindre un niveau acceptable en ce qui concerne les performances adhésives, des promoteurs d'adhérence, généralement des silanes porteurs de groupements fonctionnels, sont introduits dans les formulations de mastics. A titre d'exemples, on utilise l'aminopropyl triéthoxy silane et le bêta aminoéthyl gamma aminopropyl triméthoxy silane.

Toutefois, l'utilisation de ce type de promoteur d'adhérence, bien que performante, possède des inconvénients. On observe notamment un jaunissement de l'élastomère, plus particulièrement lorsque celui-ci n'est pas soumis à une exposition aux rayons U.V..

Les performances de ces compositions sont également parfois insuffisantes en adhérence sur certains supports tels que ceux du type PVC. Cette insuffisance en adhérence peut être limitée en augmentant fortement la dose de silane aminé (autour de 1,5 % en poids). Dans ce cas, le phénomène de jaunissement de l'élastomère est accentué, celui-ci étant lié au taux de silane aminé présent dans l'élastomère.

La présente invention a pour but de proposer des compositions neutralisant les problèmes de jaunissement liés à l'utilisation des silanes aminés et présentant au moins des propriétés similaires à celles des compositions de l'art antérieur, notamment pour leur stabilité au stockage.

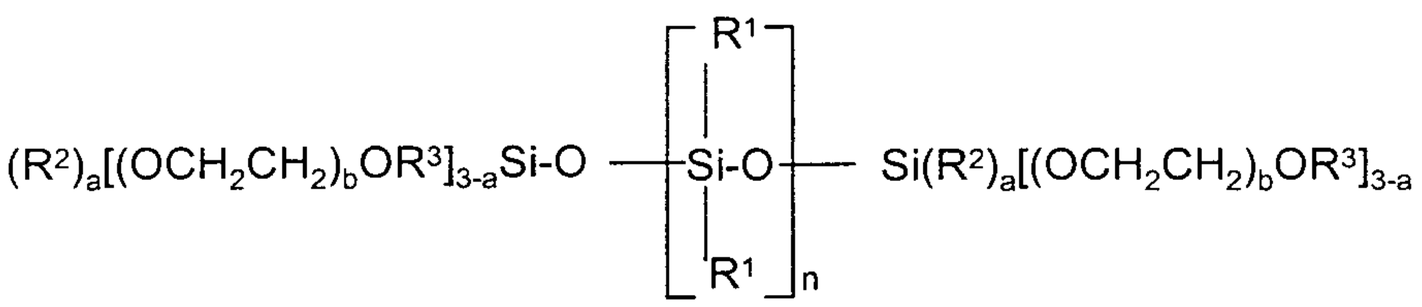
Les nouvelles compositions monocomposantes proposées ont des propriétés d'adhérence optimisées pour permettre leur utilisation sur des supports très variés.

L'adhérence est très bonne sur divers substrats, en particulier les matières plastiques comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Ces compositions polyorganosiloxanes monocomposantes peuvent être préparées en utilisant indifféremment un mode discontinu ("batch") ou un mode continu.

Il a donc été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des compositions monocomposantes à base de polyorganosiloxane(s), stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères non jaunissants et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

(1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable **A** de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1, 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 ;
- les substituants R^2, 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 ;
- les substituants R^3, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 ;
- n a une valeur suffisante pour conférer au polyorganopolysiloxane de formule **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

(2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales **G** ;

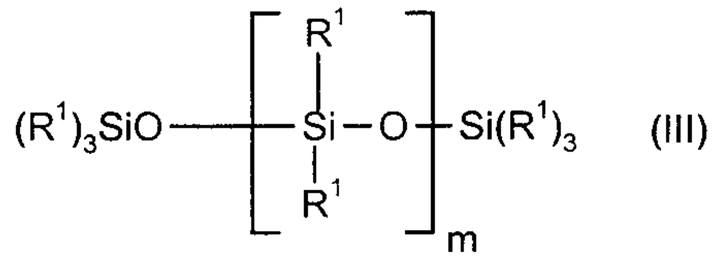
(3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement **H** choisi parmi :

- les amines et sels de métaux dont le Sn, Zn, Fe, Pb, Ba et Zr,
- les dérivés organiques du titane,
- et les chélates d'étain,

(4i) 0,2 à 6 parties en poids d'un agent aminé **M** constitué d'au moins une amine cyclique encombrée ;

(5i) 0,2 à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence **P** choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire.

Outre les composants (1i) à (5i), la composition selon l'invention peut contenir de 0 à 50 parties de diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** de formule :



(III)

Selon une variante préférée de l'invention, les substituants R^1 des polyorganosiloxanes **A** et des polymères facultatifs **F** sont choisis dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

Plus particulièrement, les substituants R^1 sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle.

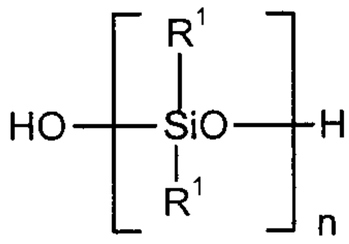
Les compositions polyorganopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention selon l'invention peuvent être préparées selon divers modes opératoires aussi bien en discontinu qu'en continu.

En général, les compositions sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un apareillage fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz inerte anhydre, par exemple par de l'azote. A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

A titre d'exemple de mode opératoire, la composition peut être préparée dans un réacteur fermé sous agitation en suivant les 3 étapes successives définies ci-dessous :

1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :

(1') au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif **A'** comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



(I)

dans laquelle :

- les substituants R^1, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganopolysiloxane **A** ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;

(2') avec au moins un polyalkoxysilane **B** de formule :

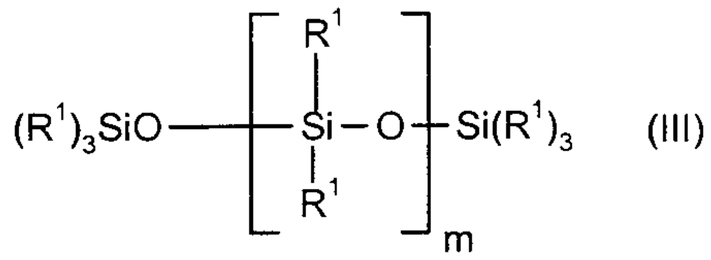
$$(R^2)_aSi[(OCH_2CH_2)_bOR^3]_{4-a} \quad (II)$$

dans laquelle les substituants R^2, R^3, a et b, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** ;

(3') en opérant la réaction de (1') avec (2') en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur **D** de fonctionnalisation ;

(4') le milieu réactionnel de l'étape **1** pouvant comprendre en outre :

- au moins un alcool aliphatique **E** en C_1 à C_3 ; et/ou
- au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** de formule :



(III)

dans laquelle :

+ les substituants R^1, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganopolysiloxane **A** ;
+ m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape **1**, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque :

(5') une charge minérale **G** à base de silice amorphe et éventuellement d'autres charges ;

(6') une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement **H** ;

(7') au moins un agent aminé **M** constitué d'au moins une amine cyclique encombrée ;

(8') au moins un agent promoteur d'adhérence **P** ;

(9') en option au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ;

3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Pour ce mode opératoire, il est recommandé d'utiliser un appareillage permettant :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans l'étape 1, les constituants **A**, **B**, **D**, **E** et **F** ; puis dans l'étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants **G**, **H**, **F**, **M** et **P**, **G** étant ajouté de préférence en premier ;

- et d'évacuer dans l'étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool **E** éventuellement utilisé).

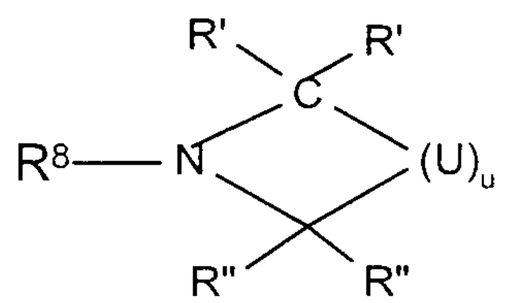
Pour préparer la composition organopolysiloxane monocomposante selon ce mode opératoire, on utilise sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) **A** :

- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation **D**,
- de 1 à 10 parties de polyalkoxysilane(s) **B** ,
- de 0 à 50 parties de diorganopolyasiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) **F** ,
- de 2 à 170 parties de charge minérale **G** ,
- de 0,3 à 5 parties d'un catalyseur de durcissement **H** ,
- de 0,2 à 6 d'agent aminé **M** ,
- de 0,2 à 8 de promoteur d'adhérence **P.**

La préparation du polyorganosiloxane **A** est en général effectuée par réaction de polycondensation. La composition selon l'invention peut être aussi préparée à partir d'autres modes opératoires. A ce sujet, on se reportera au document US 5,674,936 (notamment exemple 3) ou document FR 2,742763.

L'agent aminé **M** comporte au moins une amine cyclique encombrée. Cette amine peut être notamment choisie parmi le groupe constitué de :

(1i) une amine cyclique encombrée stériquement de formule (IV) :



dans laquelle :

- R^8 est choisi parmi le radical hydrogène, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle,

- R' et R", identiques ou différents, correspondent à un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant entre 1 et 12 atomes de carbone, et pouvant

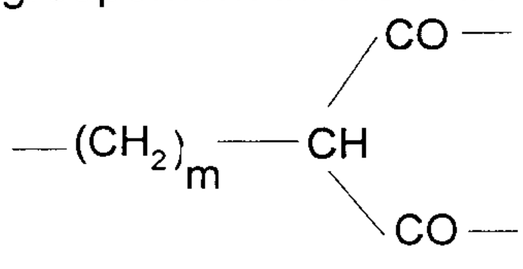
contenir ou être substitué par au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- U est un radical méthylène, et u est compris entre 2 et 9 pour former un cycle pouvant :
  - contenir au moins un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et/ou
  - être substitué par au moins un hétéroatome, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 4 atomes, l'hétéroatome étant de préférence un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

(2i) une amine constituée de motifs de formule (IV) reliés entre eux par au moins un radical silicone et/ou organique, saturé ou non saturé, au moins divalent R^9, choisi de préférence parmi le groupe constitué de :

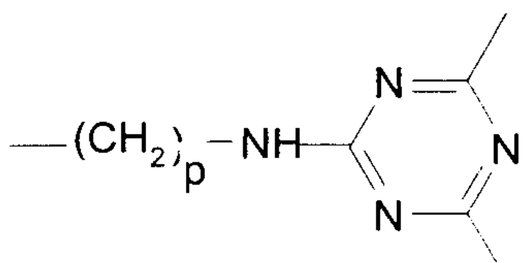
- les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;
- les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone ;
- les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
- les radicaux de formule $-R^{10}-O-R^{10}-$ dans laquelle les radicaux R^{10} identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone ;
- les radicaux de formule $-R^{10}-O-R^{10}-$ dans laquelle les radicaux R^{10} ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH ;
- les radicaux de formule $-O-CO-R^{10}-$ dans laquelle le radical R^{10} a la signification indiquée précédemment ;
- les radicaux de formule $-O-CO-R^{10}-CO-O-$ dans laquelle le radical R^{10} a la signification indiquée précédemment ;
- les radicaux de formule $-R^{10}-CO-O-R^{10}-$ dans laquelle les radicaux R^{10} ont les significations indiquées précédemment ;
- les radicaux de formule $-R^{11}-O-R^{12}-O-CO-R^{11}-$ dans laquelle les radicaux R^{11} et R^{12} identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^{12} est éventuellement substitué par un radical hydroxyle ;

- un groupement trivalent de formule :



où m représente un nombre de 2 à 20 ;

- et un groupement trivalent de formule :



où p représente un nombre de 2 à 20.

(3i) une amine reliée à au moins un polyorganosiloxane (B) linéaire, cyclique ou tridimensionnel, de masse moléculaire de 200 à 200 000 et, comprenant des motifs identiques ou différents de formule générale (V) :

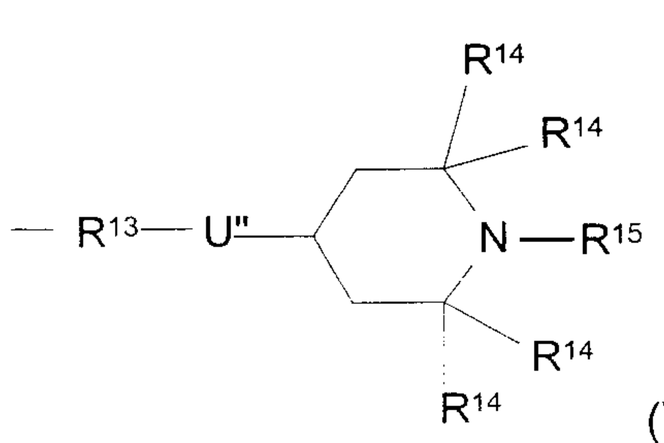
$$R'''_a\ V_b\ Si\ O_{[4-(a+b)]/2} \qquad (V)$$

dans laquelle :

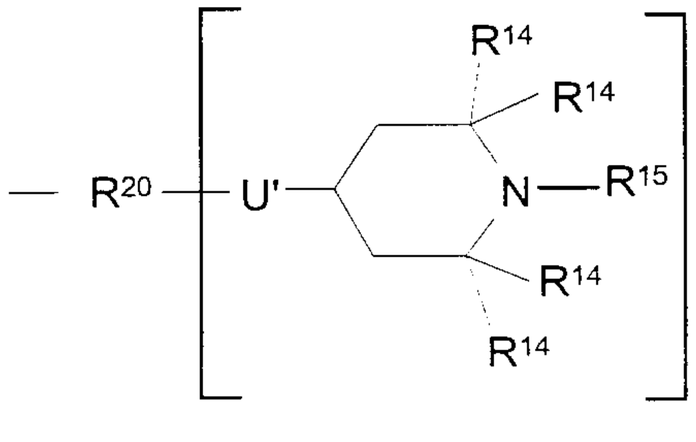
(1) a = 0, 1 ou 2, b = 1, 2 ou 3 et a+b ≤ 3

(2) les symboles **R'''** sont identiques et/ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle ;

(3) les symboles **V** sont des restes fonctionnels, identiques et/ou différents, et représentent un reste à groupe(s) pipéridinyle(s) stériquement encombré(s) choisi parmi :

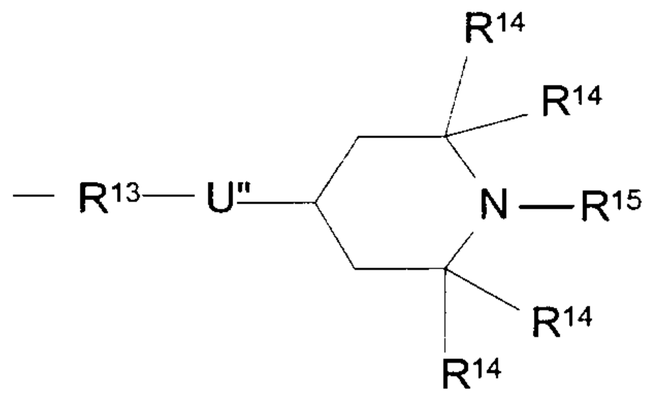


(VI) ou



(VII)

Pour les restes de formule (VI) :



(VI)

- R^{13} est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

  * les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;

  * les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée comporte 2 à 20 atomes de carbone ;

  * les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

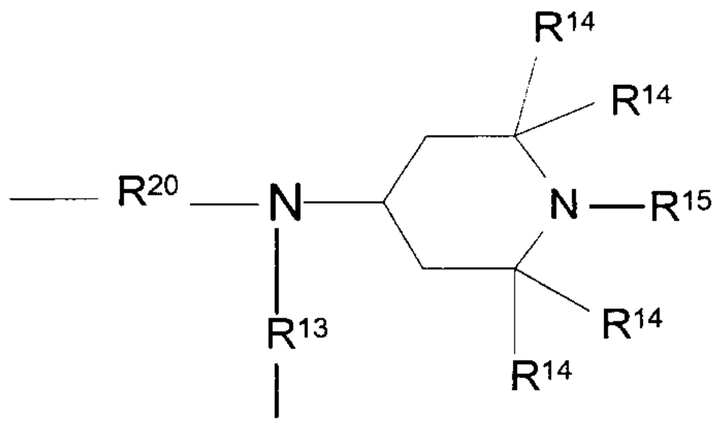
  * les radicaux de formule $-R^{16} - O - R^{16}$ dans laquelle les radicaux R^4 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone ;

  * les radicaux de formule $-R^{16} - O - R^{16}$ dans laquelle les radicaux R^{16} ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH ;

  * les radicaux de formule $-R^{16} - COO - R^{16}$ dans laquelle les radicaux R^4 ont les significations indiquées précédemment ;

  * les radicaux de formule $-R^{17} -O -R^{18} - O-CO-R^{17}$ dans laquelle les radicaux R^{17} et R^{18} identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^{18} est éventuellement substitué par un radical hydroxyle ;

• U" représente -O- ou -NR^{19}-, R^{19} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

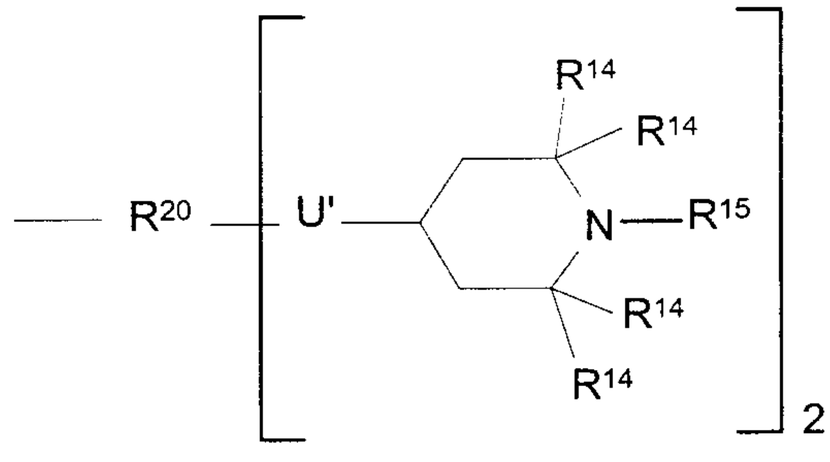


dans laquelle R^{13} a la signification indiquée précédemment, R^{14} et R^{15} ont les significations indiquées ci-après et R^{20} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{20}) étant relié à l'atome de -NR^{19}-, l'autre (celui de R^{13}) étant relié à un atome de silicium ;

• les radicaux R^{14}, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle,

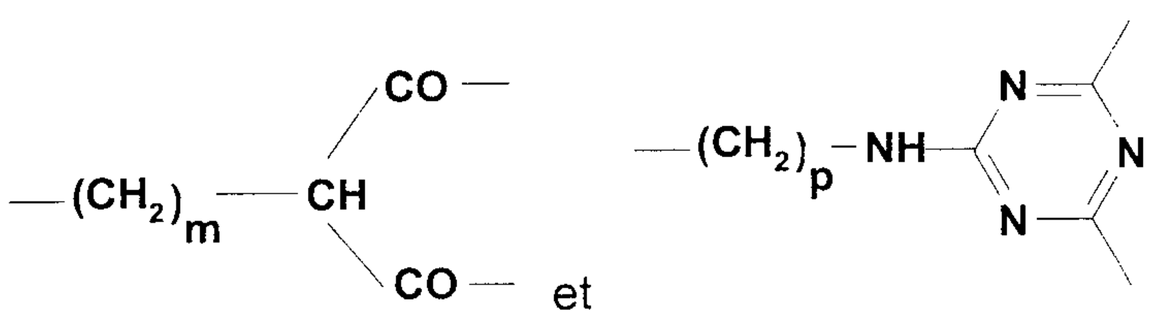
• le radical R^{15} représente un radical hydrogène ou le radical R^{14} ou O•.

Pour les restes de formule (VII) :



(VII)

•R^{20} est choisi parmi les deux groupements trivalents de formules :



et

dans lequelles m représente un nombre de 2 à 20 et p représente un nombre de 2 à 20 ;

- U' représente -O- ou NR^{21}-, R^{21} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone ;
- et R^{14} et R^{15} ont les mêmes significations que celles données à la formule (VI).

De préférence, l'agent aminé **M** contient une amine cyclique stériquement encombrée comportant en α de l'atome d'azote des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbone. A titre d'exemple particulier, l'amine cyclique stériquement encombrée est une amine contenant au moins un motif pypéridinyle.

Les agents promoteurs d'adhérence **P** utilisés sont à base d'un silane organo-fonctionnel de formule :

$$(R^5HNR^6)Si(R^4)_a\ (OR^7)_{3-a}$$

dans laquelle :

- R^4 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un radical vinyle,
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone pouvant contenir au moins un groupe amine primaire,
- R^6 représente un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone comprenant éventuellement une fonction éther,
- R^7 représente un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant moins de 8 atomes de carbone,
- et a est égal à 0 ou 1.

En particulier, on utilise comme agent promoteur d'adhérence **P** les silanes de formule :

$(CH_30CH_2CH_20)_3Si\text{-}(CH_2)_2NH_2$; $(CH_30CH_2CH_20)_3Si\text{-}(CH_2)_3NH_2$;
$(C_2H_50)_3Si\text{-}(CH_2)_30(CH_2)_3NH_2$; $(C_2H_50)_2C_6H_5Si\text{-}(CH_2)_30(CH_2)_3NH_2$;
$(C_2H_50)_3Si\text{-}CH_20(CH_2)_2NH_2$; $(C_2H_50)_3Si\text{-}(CH_2)_30(CH_2)_2NH_2$;
$(C_2H_50)_2CH_3Si\text{-}(CH_2)_3NH_2$.

Et plus particulièrement, on utilisera les silanes suivants :

$(C_2H_50)_3Si\text{-}(CH_2)_3NH_2$; $(CH_30)_3Si\text{-}(CH_2)_3NH_2$;

$(CH_30)_3Si\text{-}(CH_2)_3NH(CH_2)_2\ NH_2$;

et $(CH_3)(CH_30)_2Si\text{-}(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$.

Les charges **G** se présentent sous la forme de produits minéraux très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 micron. Parmi ces charges figurent les silices de combustion, les silices de précipitation, les oxydes de titane et d'aluminium de combustion, et les noirs de fumée. Dans le cas où on utilise uniquement des charges **G** siliceuses, les compositions selon l'invention en contiennent de 2 à 40 parties en poids pour 100 parties en poids de polyorganosiloxane **A**.

Les charges **G** peuvent également se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi ces charges figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phtalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclo-polysilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des charges.

Comme indiqué auparavant, le catalyseur de durcissement **H** peut être choisi parmi les amines et sels de métaux dont Sn, Zn, Fe, Pb, Ba et Zr, et de préférence, les sels de Sn.

Pour ces types de catalyseur **H** , les amines et sels d'acides carboxyliques, en particulier les sels d'acides carboxyliques d'étain sont avantageusement employés (exemples : le dilaurate de dibutylétain, le dioctoate de dibutylétain, le stéarate de fer, l'octoate d'étain II et l'octoate de plomb).

Le catalyseur de durcissement **H** peut être aussi choisi parmi les dérivés organiques du titane et les chélates d'étain dont à titre d'exemple le bis(acétylacétonate) de dibutylétain.

D'autres agents auxiliaires et additifs peuvent être incorporés à la composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

Les compositions conformes à l'invention sont stables au stockage en l'absence d'eau, durcissant dès température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité. Le durcissement (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiement dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC,

le PMMA ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Les compositions conformes à l'invention conduisent, après durcissement, à des élastomères dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats et qui présentent l'avantage de ne pas jaunir au cours du temps sous l'action oxydante de l'air.

Exemples.

Les exemples ci-dessous concernent des préparations de compositions selon l'invention et des compositions témoins non conforme à l'invention. Pour chaque composition, les évolutions d'indice de jaune sont mesurées à température ambiante, à 50°C ou à 70°C.

I. Compositions de mastics alcoxy chargées blanches/ivoires.

Préparation A :

Fonctionnalisation.

Dans un mélangeur tripale de 2 litres, 600 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω hydroxylée de viscosité 175 000 mPa.s et 240 g d'huile 47V100 sont chargés et mélangés. On ajoute et mélange ensuite 30 g de vinyltriméthoxysilane. On introduit ensuite 5,1 g de catalyseur de fonctionnalisation (LiOH, H2O à 4 % dans le méthanol).

Compoundage.

On introduit ensuite progressivement au sein du milieu de fonctionnalisation, 57 g de silice de combustion puis on mélange. On ajoute de façon identique 600 g de carbonate de calcium type BLR3 de Omya.

Puis, on ajoute au sein du milieu un mélange de 6 g de β-aminoéthyl γ-aminopropyl méthyldiméthoxy silane (= silane 1411 de Huels-Sivento), 9 g de N-méthyl- γ-aminopropyl triméthoxy silane (silane 1110 de Huels) et de 0,36 g de catalyseur à base de dibutyl étain et de bisacétylacétonate de dibutyl étain.

On additionne finalement 1,55 g de composé UVASIL 299 d'Enichem (soit 0.1 % en poids) puis, on agite quelques minutes sous vide.

Préparation B :

La préparation B est identique à la préparation A, à l'exception de la quantité de UVASIL 299 d'Enichem. Dans la préparation B, on ajoute 4,7 g de UVASIL 299 d'Enichem (soit 0.3 % en poids).

Préparation C :

La préparation C est identique à la préparation A, à l'exception de la quantité de UVASIL 299 d'Enichem. Dans la préparation C, on ajoute 9,4 g de UVASIL 299 d'Enichem (soit 0.6 % en poids).

Préparation D :

La préparation D est identique à la préparation A, à l'exception de la quantité de UVASIL 299 d'Enichem. Dans la préparation D, on ajoute 15,5 g de UVASIL 299 d'Enichem (soit 1 % en poids)

Préparation E :

La préparation E est identique à la préparation A, à l'exception de la quantité de UVASIL 299 d'Enichem. Dans la préparation E, on ajoute 31 g de UVASIL 299 d'Enichem (soit 2 % en poids)

Préparation Témoin 1 :

La préparation Témoin est similaire à la préparation A mais sans UVASIL 299 d'Enichem.

Mesures de l'indice de jaune.

La mesure de l'indice de jaune est effectuée à température ambiante (figure 1) et à 50°C (figure 2).

Cette mesure est effectuée selon le protocole suivant.

Une fraction de la composition est étendue à la râcle sur une surface de façon à réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à température ambiante ou à 50°C et à une humidité relative de 50 %. Le film ainsi réticulé est ensuite introduit dans une étuve à 100°C pendant 7 jours.

Le film réticulé, après son séjour dans l'étuve, est placé sur le spectrocolorimètre (référence SPECTRO SENSOR II de la société ACS). On travaille

en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C" (qui représente le rayonnement de la lumière moyenne du jour) et en utilisant une grande ouverture (10° d'angle).

Dans ces conditions, on peut calculer un indice de jaune ; il s'agit de l'Indice de Jaune (1925), défini de la manière suivante :

$$\text{Indice de Jaune (1925)} = \frac{128.X - 106.Z}{Y}$$

où X, Y et Z sont les valeurs trichromatiques de la C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage). Plus l'indice est faible, moins l'échantillon est jaune.

Résultats

Les figures 1 et 2 présentent l'évolution des valeurs de l'indice de jaune (ordonnée) en fonction du temps (unité = jour) des compositions A à E réticulées et du témoin 1 réticulé.

Légende de la figure 1 :

- ◆ Témoin 1
- ■ 0,1 % Uvasil
- ▲ 0,3 % Uvasil
- x 0,6 % Uvasil
- ∗ 1 % Uvasil
- ● 2 % Uvasil

Légende de la figure 2 :

- ◆ Témoin 1
- ■ 0,6 % Uvasil
- ▲ 1 % Uvasil
- – 2 % Uvasil

Les résultats de la figure 1 concernent des compositions réticulées avec séjour à 23°C et les résultats de la figure 2 concernent des compositions réticulées avec séjour à 50°C.

On constate une très nette diminution du jaunissement en présence d'Uvasil 299. Une quantité de 0,3 à 0,6 % est déjà très efficace.

II. Compositions de mastics alcoxy translucides.

Préparation F :

Fonctionnalisation.

Dans un mélangeur tripale de 2 litres, 600 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω hydroxylée de viscosité 80 000 mPa.s et 120 g d'huile 47V100 sont chargés et mélangés. On ajoute et mélange ensuite 30 g de vinyltriméthoxysilane. On introduit ensuite 4 g de catalyseur de fonctionnalisation (LiOH, H2O à 4 % dans le méthanol).

Compoundage.

On introduit ensuite progressivement au sein du milieu de fonctionnalisation, 60 g de silice de combustion puis on mélange.

Puis, on ajoute au sein du milieu un mélange de 7,2 g de β-aminoéthyl γ-aminopropyl méthyldiméthoxy silane (= silane 1411 de Huels) et de 0,6 g de catalyseur à base de dibutyl étain et de bisacétylacétonate de dibutyl étain.

On additionne finalement 4,4 g de composé Tinuvin 765 de Ciba Ceigy (soit 0.1 % en poids) puis, on agite quelques minutes sous vide.

Préparation témoin 2 :

La préparation témoin est similaire à la préparation A mais sans Tinuvin 765.

Mesures de l'indice de jaune :

La mesure de l'indice de jaune de la préparation F et du témoin 2 est effectuée selon un protocole similaire à celui utilisé pour les préparations A à E et du témoin 1. Les mesures de l'indice de jaune sont effectuées après un séjour du film réticulé soit à température ambiante ou soit à 70°C.

Résultats

Voir tableaux 1 (mesures après séjour à température ambiante) et 2 (mesures après séjour à 70°C).

On note une nette diminution du jaunissement en présence de 0,5 % de Tinuvin 765.

Tableau 1.

	7 jours	21 jours	42 jours
Témoin 2	15,5	19,5	22
Préparation F	15.5	18	18

5

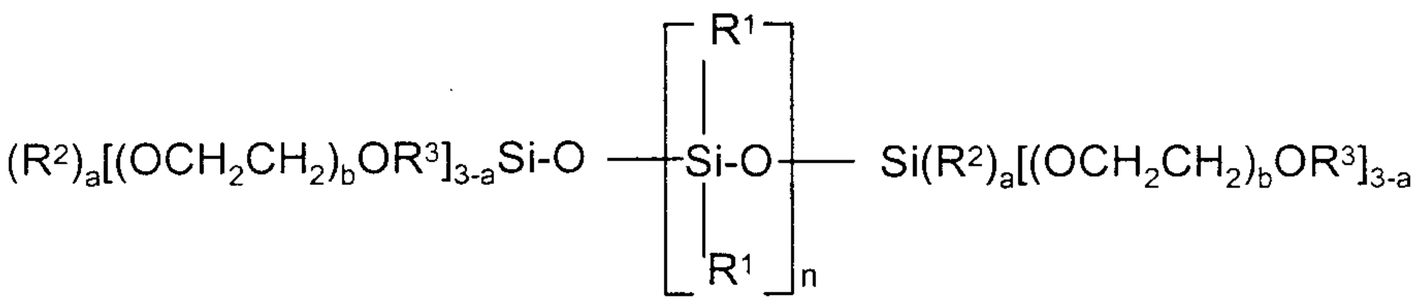
Tableau 2.

	7 jours	21 jours	42 jours
Témoin 2	18	26	33
Préparation F	17	22	22.,5

Revendications.

1. Composition monocomposante et non jaunissante à base de polyorganosiloxane(s), stable au stockage en absence d'humidité et réticulant en présence d'humidité en élastomère non jaunissant et adhérent, caractérisée en ce qu'elle comprend

(1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable **A** de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1, 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 ;
- les substituants R^2, 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 ;
- les substituants R^3, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 ;
- n a une valeur suffisante pour conférer au polyorganopolysiloxane **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

(2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales **G** ;

(3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement **H** choisi parmi :

- les amines et sels de métaux dont le Sn, Zn, Fe, Pb, Ba et Zr,
- les dérivés organiques du titane,
- et les chélates d'étain,

(4i) 0,2 à 6 parties en poids d'un agent aminé **M** constitué d'au moins une amine cyclique encombrée ;

(5i) 0,2 à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence **P** choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent aminé **M** comporte au moins une amine cyclique stériquement encombrée comportant en α de l'atome d'azote des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'amine cyclique stériquement encombrée est un motif pypéridinyle.

4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'amine cyclique stériquement encombrée est une amine contenant au moins un motif pypéridinyle.

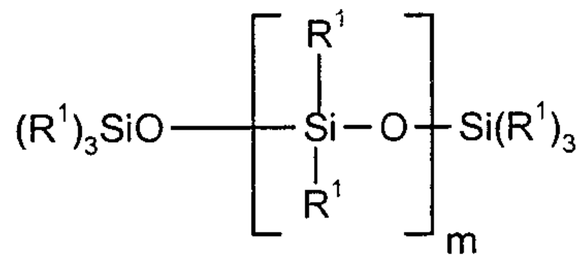
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent promoteur d'adhérence **P** est à base d'un silane organo-fonctionnel de formule :

$$(R^5HNR^6)Si(R^4)_a\,(OR^7)_{3-a}$$

dans laquelle :

- R^4 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un radical vinyle.
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone pouvant contenir au moins un groupe amine primaire,
- R^6 représente un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone comprenant éventuellement une fonction éther,
- R^7 représente un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant moins de 8 atomes de carbone,
- et a est égal à 0 ou 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** de formule :



(III)

dans laquelle :

+ les substituants R^1, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;

+ m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III).

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les substituants R^1 des polymères **A** et des polymères facultatifs **F** sont choisis dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

8. Composition selon la revendication **7**, caractérisée en ce que les substituants R^1 sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le catalyseur de durcissement **H** est choisi parmi des dérivés de l'étain dont les sels d'étain, les chélates d'étain et/ou les sels d'acides carboxyliques d'étain.

10. Elastomère non jaunissant adhérant sur divers substrats, obtenu par durcissement, à des températures allant de 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, des compositions selon l'une quelconque des revendications **1** à **10**.

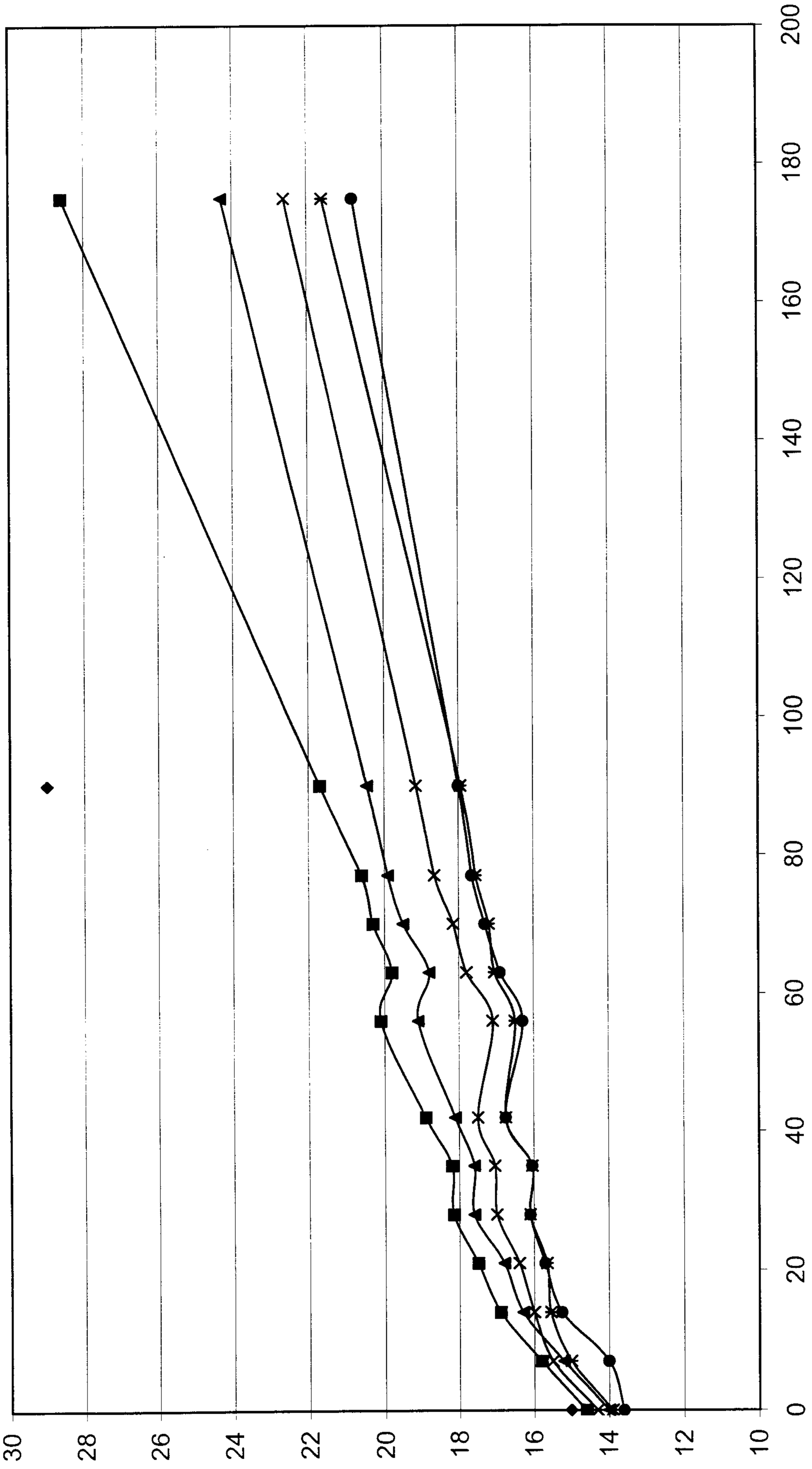


Figure 1

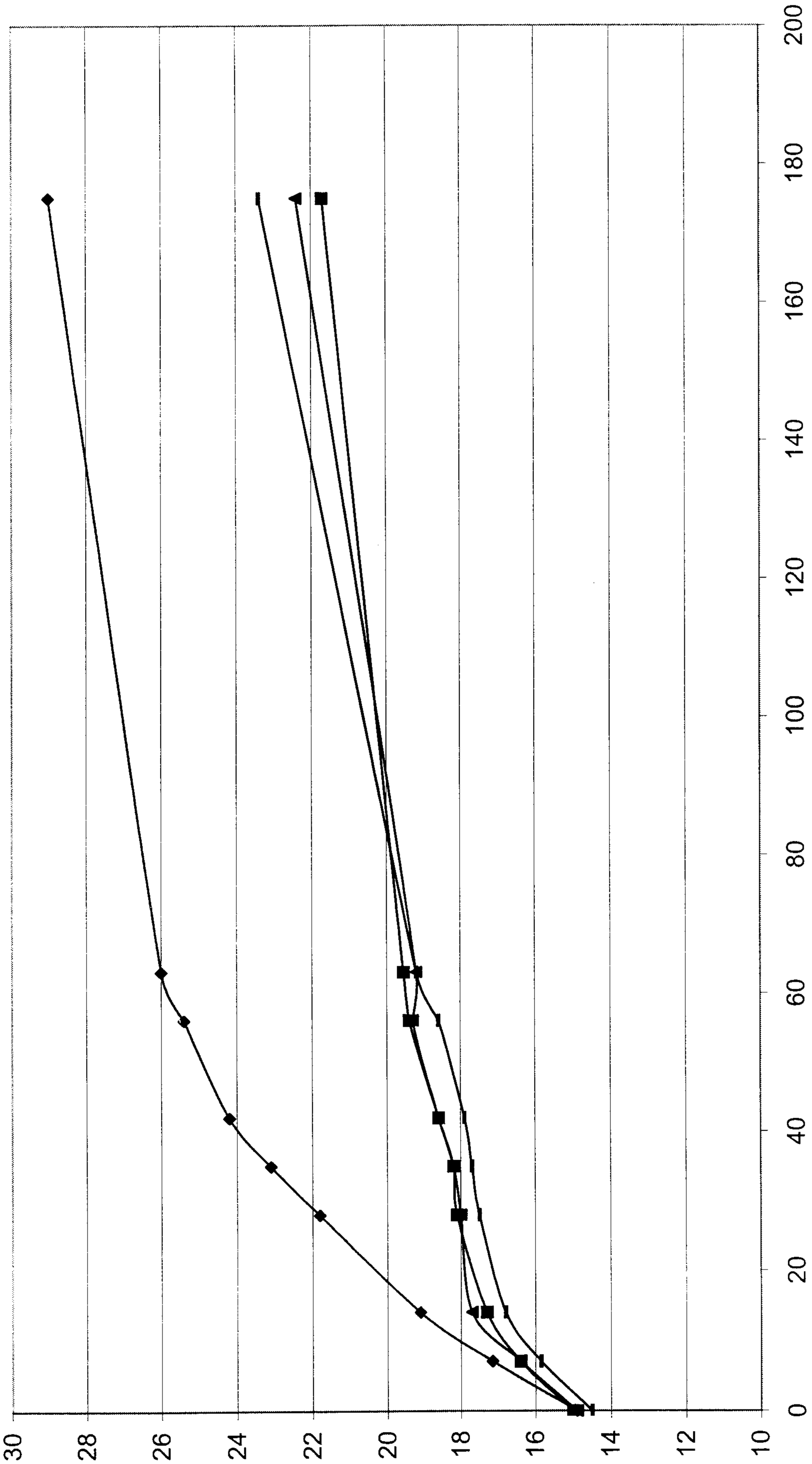


Figure 2