



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 87827 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08L083/04 A

C08K005/57 B

C07F007/22 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1988.06.24	(73) <i>Titular(es):</i> RHÔNE-POULENC CHIMIE (DE BASE) 25, QUAI PAUL DOUMER 92408 COURBEVOIE FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1987.06.25 FR 87 09180	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.05.31	(72) <i>Inventor(es):</i> CLAUDE MILLET FR MICHEL LETOFFE FR SERGE SERAFINI FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 04/92 1992.04.27	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA SILICÓNICA CONTENDO UM CATALIZADOR DE ESTANHO OBTIDO A PARTIR DE UM COMPOSTO BETA-DICARBONÍLICO E DE UM SAL DE ESTANHO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

720. 4084.824

4

RHÔNE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA SILICÓNICA CONTENDO UM CATALISADOR DE ESTANHO OBTIDO A PARTIR DE UM COMPOSTO β -DICARBONÍLICO E DE UM SAL DE ESTANHO"

Muitos compostos de estanho foram já sugeridos como catalisadores de reticulação de composições poliorganosiloxânicas, e, em particular, de composições RTV (composições vulcanizáveis à temperatura ambiente) de uma ou duas embalagens, por outras palavras, mono-ou bi-componentes.

Os compostos mais utilizados são os carboxilatos de estanho tais como monooleato de tributilestanho, 2-etil-hexanoato de estanho ou os dicarboxilatos de dialquilestanho tais como dilaurato de dibutilestanho e diacetato de dibutilestanho (cf. a obra de NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", página 337, Academic Press, 1968 - 2ª edição).

Segundo a patente de invenção norte-americana US-A-3 186 963, sugere-se como catalisador de estanho o produto da reacção de um dialquildialcoxisilano com um carboxilato de estanho.

Segundo a patente de invenção belga BE-A-842 305, sugere-se como catalisador o produto da reacção de um silicato de alquilo ou de um alquiltrialcoxisilano com o diacetato de dibutilestanho.

Segundo a patente de invenção norte-americana US-A-3 708 467, descreve-se um sistema catalítico formado por uma mistura de certos sais de estanho com um quelato de titânio específico, numa composição mono-componente.

Finalmente, nas patentes de invenção norte-americanas US-A-4 517 337 e US-A-4 554 310 descreve-se a utilização de bis(β -dicetona) de diorganoestanho para a reticulação de composições mono-componentes neutros (US-A-4 517 337 e US-A-4 554 310) ou para composições mono- e bi-componentes (EP-A-147 323).

Embora a patente de invenção europeia EP-A-147 323 tenha permitido fazer um progresso importante na procura de um catalisador de estanho utilizável simultaneamente para as composições mono- e bi-componentes, observou-se que os bis(β -dicetonatos) de diorganoestanho têm um tempo de endurecimento um pouco lento, em particular no que diz respeito às composições bi-componentes.

De uma maneira geral para as composições mono-componentes, põe-se essencialmente o problema da estabilidade em armazenamento e da conservação das propriedades físico-químicas (capacidade de extrusão, escoabilidade, tempo de endurecimento) da composição, e conservação destas mesmas propriedades do reticulado (propriedades mecânicas, dureza, alongamento, resistência ao rasgamento, aderência, etc.).

Os entendidos na matéria procuram um catalisador que reticule muito rapidamente à humidade do ar e à superfície, mas que proporcione ao mesmo tempo uma reticulação no cerne tão completa quanto possível, e que seja activo em doses pequenas enquanto minimiza as reacções de

degradação do reticulado, inerentes à presença de estanho.

Para as composições bi-componentes existem os mesmos problemas que para as composições mono-componentes ao nível do reticulado obtido, mas, além disso, o tempo de aplicação, isto é, o tempo durante o qual a composição pode ser utilizada depois da mistura sem endurecer, deverá ser suficientemente longo para permitir a sua utilização, mas suficientemente curto para se obter um objecto moldado manipulável o mais tardar 24 horas depois da sua fabricação.

Este catalisador deve permitir, portanto, obter um bom compromisso entre o tempo de utilização da mistura catalisada e o tempo ao fim do qual o objecto moldado é manipulável. Além disso, o catalisador deve conferir à mistura catalisada um tempo de exposição que não varie em função da duração do armazenamento.

Um objectivo da presente invenção, a fim de racionalizar a produção industrial das composições elastoméricas de organopolisiloxano mono- e bi-componentes, é sugerir um sistema catalítico utilizável simultaneamente na reticulação das composições elastoméricas mono- e bi-componentes.

Outro objectivo da presente invenção é sugerir um sistema catalítico do tipo descrito acima que responda simultaneamente às restrições comuns de conservação, aplicação e reticulação dos dois tipos de composições elastoméricas, e, ao mesmo tempo, resolva os problemas específicos apresentados por cada uma destas composições, sem com isso introduzir efeitos secundários prejudiciais ao nível de cada uma delas.

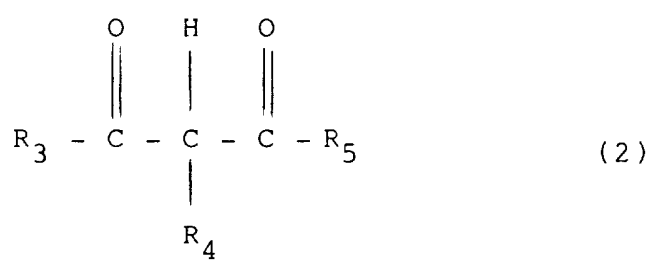
Estes objectivos e outros são atingidos pela presente invenção, que diz respeito, de facto, a uma composição organosiloxânica que compreende, por um lado, uma base de silicone capaz de endurecer por reacção de policondensação num elastómero a partir da temperatura ambiente, e, por outro lado, uma quantidade cataliticamente eficaz do produto da reacção:

- de um sal de estanho de fórmula geral:



na qual os símbolos R_1 e R_2 , iguais ou diferentes, representam radicais orgânicos monovalentes hidrocarbonados em C_1-C_{18} eventualmente substituídos,

- com um composto β -dicarbonílico de fórmula geral:



simbolizado daqui por diante pela fórmula simplificada CH na qual:

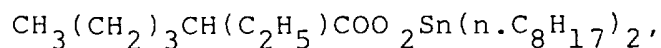
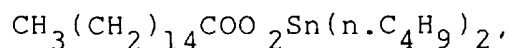
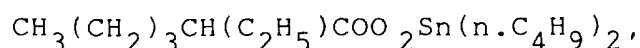
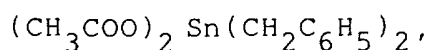
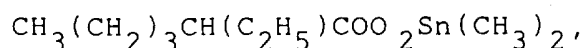
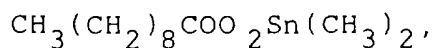
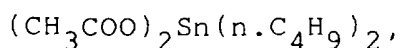
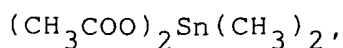
- os símbolos R_3 e R_5 , iguais ou diferentes, são escolhidos entre radicais R_1 e R_2 , um átomo de hidrogénio, radicais al-

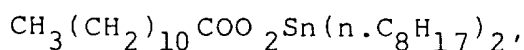
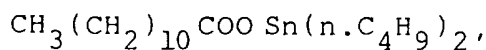
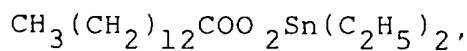
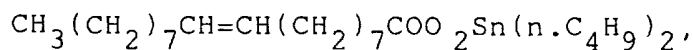
coxi C_1-C_5 e radicais sililo $Si(R_1)_3$,

- o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio, um radical hidrocarbonado eventualmente halogenado em C_1-C_8 , ou então R_4 forma com R_5 um radical hidrocarbonado cíclico divalente em C_5-C_{12} eventualmente substituído por radicais cloro, nitro e ciano.

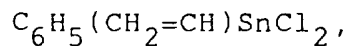
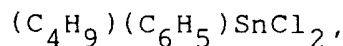
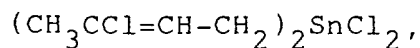
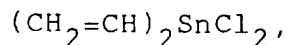
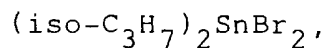
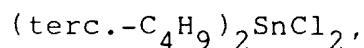
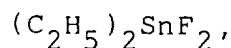
Os derivados orgânicos de fórmula geral (1) preferidos são o dilaurato de di-n-butilestanho, o dilaurato de di-n-octilestanho, o diacetato de di-n-butilestanho, o di(2-etil)-hexanoato de di-n-butilestanho, o di(2-etil)-hexanoato de di-n-octilestanho, o diversatato de di-n-butilestanho e o diversatato de di-n-octilestanho.

Como exemplos concretos de compostos de fórmula geral (1) utilizáveis como produtos de partida para a síntese de compostos de fórmula geral (3) adiante, podem citar-se:





Os versatatos de dialquilestanho descritos na patente de invenção britânica GB-A-1 289 900.



A preparação destes derivados orgânicos de estanho é conhecida, estando descrita em particular na obra já citada "The Chemistry of Organotin Compounds", de R.C. POLLER, editada em 1970 por Academic Press, na obra em três volumes "Organotin compounds", dirigida por Albert K. SAWYER e editada em 1972 por Marcel DEKKER, e na coleção de obras dirigida por A. Seyferth e R.B. KING, publicada por ELSE-

VIER SCIENTIFIC PUBLISHING Company, coleção intitulada "Organometallic Chemistry Reviews, Annual Surveys: Silicon - Germanium - Tin - Lead".

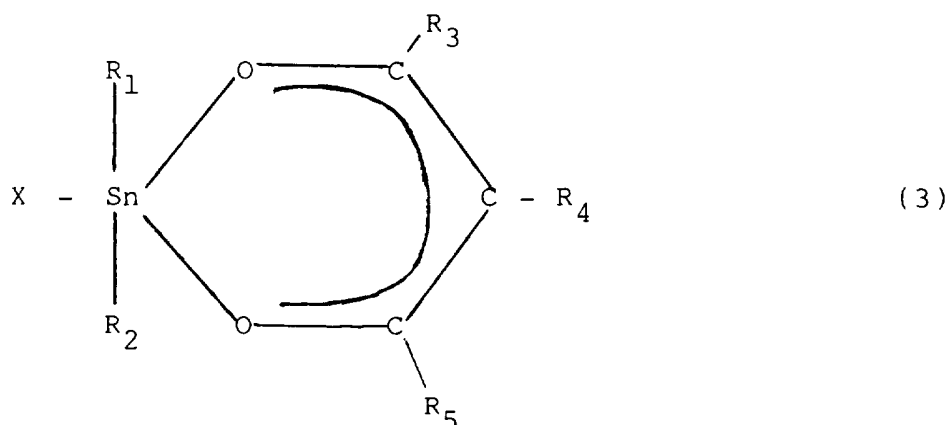
Como exemplos de composto β -dicarbonílico que inclui as β -dicetonas e β -cetoésteres de fórmula geral (2) utilizáveis no processo de acordo com a invenção podem citar-se:

2,4-heptadiona-2,4-decanodiona; 2-metil-2-deceno-6,8-diona; 2-metil-2-noneno-6,8-diona; 1-estearoil-2-octanona; triacetilmetano; 7,9-dioxo-decanoato de etilo; benzoílacetona; 1-benzoíl-2-octanona; 1,4-difenil-1,3-butanodiona; estearoilacetofenona; palmitoilacetofenona; 1-benzoíl-4-metil-2-pentanona; benzoíl-octacosanoíl-metano; 1,4-bis(2,4-dioxo-butil)-benzeno; parametoxibenzoíl-estearoil-metano; 2-alil-1-fenil-1,3-butanodiona; 2-metil-2-acetil-acetaldeído; benzoilacetaldeído; acetoacetil-3-ciclohexeno; bis(2,6-dioxo-ciclohexil)-metano; 2-acetil-1-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno; 2-palmitoil-1-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno; 1-oxo-2-estearoil-1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno; 2-acetil-1-ciclohexanona; 2-benzoíl-1-ciclohexanona; 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona; dibenzoílmetano; tribenzoílmetano; bis(parametoxibenzoíl)-metano; 1-(N-fenilcarbamoíl)-1-benzoíl-acetona; 1-(N-fenilcarbamoíl)-1-acetil-acetona; acetilacetato de etilo; acetilacetona e 1,1,1-trifluoro-3-benzoíl-acetona.

Estas diversas β -dicetonas de fórmula geral (2) são preparadas habitualmente por processos conhecidos, tais como por exemplo os descritos em "ORGANIC REACTIONS" por R. ADAMS et al. (Edição 1954, volume VIII, página 59 e seguintes). Certas sínteses mais específicas

cas são descritas em "REC. TRAV. CHIM. PAYS-BAS" (1897), volume 16, páginas 116 e seguintes por M.J. KRAMERS, em "J. CHEM. SOC." (1925) volume 127, páginas 2 891 e seguintes por G.T. MORGAN et al., ou em "J. CHEM. SOC." (1941), páginas 1 582 e seguintes por R. ROBINSON e E. SEIJO.

Conseguiu-se pôr em destaque, de acordo com a presente invenção, que a mistura reaccional obtida conduz à formação de um mono-quelato de estanho com valência IV pentacoordenado de fórmula geral:



ou seja, sob uma forma simplificada, $R_1 R_2 Sn CX$ na qual: os símbolos X, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 têm o significado definido antes.

Os mono-quelatos de fórmula geral (3) podem ser identificados pelas técnicas analíticas de espectroscopia RMN (ressonância magnética nuclear ^{119}Sn , ^{13}C e 1H) assim como por espectroscopia de massa e pela medição do efeito MOSSBAUER.

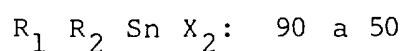
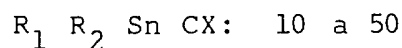
No entanto, verifica-se que no estado actual dos conhecimentos das técnicas analíticas, o método analítico RMN ^{119}Sn , conforme é descrito, em particular, no artigo de Peter J. SMITH "CHEMICAL SHIFTS OF ^{119}Sn NUCLEI IN ORGANOTIN COMPOUNDS", página 291 e seguintes, publicado em ANNUAL REPORTS ON NMR SPECTROSCOPY, Volume 8, 1978 Academic Press, é um método por si só suficientemente exacto para caracterizar os diversos compostos de estanho presentes numa mistura, em particular numa mistura de reacção, e para permitir achar as fórmulas químicas da maior partes destes compostos.

O parâmetro fundamental avaliado pela RMN ^{119}Sn é o valor do desvio químico expresso em partes por milhão (ppm) relativo a uma referência (geralmente tetrametilestanho).

O valor do desvio químico é influenciado em particular pela electronegatividade dos agrupamentos suportados pelo estanho e pela variação do número de coordenação do átomo de estanho. Estudos específicos de caracterização de derivados organoestânicos a partir da RMN ^{119}Sn são descritos em particular por A.G. DAVIES e P.J. SMITH, "COMPREHENSIVE ORGANO-METALLIC CHEMISTRY 11 TIN", páginas 523 a 529 e por J. OTERA, "J. OF. ORGANOMET. CHEM.", 221, páginas 57-61 (1981)

A análise das misturas de reacção obtidas de acordo com o processo da presente invenção permitiu mostrar que é possível obter o mono-quelato de estanho de fórmula geral (3) sem formação de diestanoxano de fórmula geral $\text{XR}_1\text{R}_2\text{SnO Sn R}_1\text{R}_2\text{X}$; de óxido de estanho $\text{R}_1\text{R}_2\text{SnO}$ e de bisquelato de estanho pentavalente hexacoordenado de fórmula geral $\text{R}_1\text{R}_2\text{Sn C}_2$ no caso de se utilizar uma proporção molar dos produtos de partida de (2)/(1) compreendido

entre aproximadamente 1 e 3. Neste caso, a mistura reaccional em equilíbrio só compreende praticamente, como composto de estanho, o mono-quelato $R_1 R_2 Sn CX$ e o sal de estanho de fórmula geral (1). Neste caso, os teores em % molar calculados em átomos-grama de estanho metálico são em princípio:



Nas fórmulas anteriores, os símbolos R_1 e R_2 , iguais ou diferentes, representam radicais orgânicos monovalentes hidrocarbonados em C_1-C_{18} , eventualmente substituídos.

Estes radicais orgânicos englobam mais especialmente:

- os radicais alquilo, halogenados ou não, em C_1-C_{18} tais como os radicais metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundário, butilo terc., pentilo, hexilo, heptilo, 2-etil-hexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, clorometilo, 2,5-dicloro-etilo,

- os radicais alcenilo C_2-C_{18} , halogenados ou não, como os radicais vinilo, alilo, metalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 3-octenilo, 5-fluoro-2-pentenilo, pentadecenilo,

- os radicais cicloalquilo, halogenados ou não, em C_4-C_{10} , como os radicais ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, ciclooctilo, 3,4-diclorociclohexilo, 2,6-dibromocicloheptilo,

- os radicais arilo mononucleares, halogenados ou não, em C_6-C_{15} , tais como os radicais fenilo, tolilo, xililo, cumenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, trifluorometilfenilo,

os radicais arilalquilo mononucleares, halogenados ou não, em C_7-C_{15} , como os radicais fenilo, feniletilo, fenilpropilo, trifluorometilfenil-etilo.

Os símbolos R_3 e R_5 , iguais ou diferentes, têm a mesma significação que R_1 e R_2 , isto é, radicais orgânicos hidrocarbonados monovalentes eventualmente substituídos em C_1-C_{18} e podem representar também átomos de hidrogénio, radicais cianoalquilo que têm a parte alquilo em C_2-C_4 , radicais alcoxi C_1-C_5 , radicais sililo $-Si(R_1)_3$.

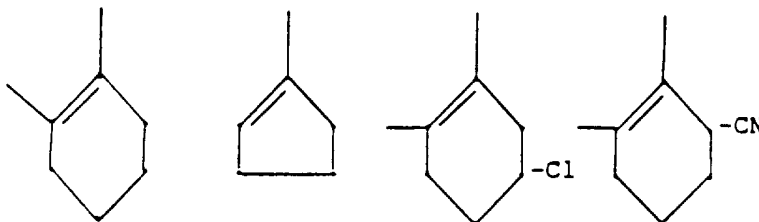
A título ilustrativo de radicais cianoalquilo, podem citar-se os radicais cianoetilo, cianopropilo, cianobutilo, e, entre os radicais alcoxi, podem citar-se os radicais etoxi, propoxi.

O símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um radical hidrocarbonado eventualmente halogenado em C_1-C_8 .

Este radical abrange mais especialmente os radicais alquilo, halogenados ou não, como os radicais metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo e os radicais arilo mononucleares, halogenados ou não, como os radicais fenilo, tolilo, clorofenilo, diclorofenilo.

Além disso, R_4 , ao unir-se com R_5 , forma com R_5 um radical hidrocarbonado cíclico divalente em C_5-C_{12} , substituído ou não por radicais cloro, nitro, ciano.

Como indicação destes ciclos podem citar-se os que têm as fórmulas:



O símbolo X é escolhido entre um átomo de halogéneo (cloro, bromo, iodo, flúor) e um radical mono-carboxilato de fórmula geral $R_6 \text{COO}$ na qual o símbolo R_6 tem o mesmo significado que o símbolo R_1 acima e representa preferivelmente um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada em C_1-C_{18} .

No que se segue ou que precede, salvo indicação em contrário, as percentagens e partes são expressas em peso.

O mono-quelato de fórmula geral (3) ou a mistura de reacção em equilíbrio, designados em tudo quanto segue por catalisador de estanho de acordo com a invenção, é estável em armazenamento, em recipiente fechado, à temperatura ambiente.

O produto é utilizado para permitir ou facilitar o endurecimento em elastómero de silicone, a partir da temperatura ambiente, de base organopolisiloxânica.

Estas bases que endurecem (reticulam) por meio de reacções de policondensação são bem conhecidas. Depois de terem sido catalisadas, o mais frequentemente por um derivado metálico de um ácido carboxílico, são utilizadas para a fabricação de juntas, revestimentos hidrófugos, moldes, produtos de revestimento, para colagem e união dos materiais mais diversos, o revestimento de fibras orgânicas e minerais, etc.

Estas bases são descritas pormenorizadamente, em particular, em numerosas patentes de invenção e existem no mercado.

Estas bases de silicones podem ser mono-componentes, isto é, acondicionadas numa embalagem única, quer dizer estáveis em armazenamento na ausência de humidade e endurecíveis na presença de humidade, em particular humidade arrastada pelo ar ambiente ou por água gerada no interior da base durante a sua aplicação.

Estas bases mono-componentes são geralmente de três tipos, conforme descrito mais pormenorizadamente a seguir e são catalisadas pela incorporação de uma quantidade cataliticamente eficaz de mono-quelato de fórmula geral (3) ou da mistura em equilíbrio que contém o composto de fórmula geral (3). Esta quantidade cataliticamente eficaz é da ordem de 0,0001 a 5, preferivelmente de 0,01 a 3 partes para 100 partes da base mono-componente.

Além das bases mono-componentes, podem utilizar-se bases bi-componentes, isto é, acondicionadas em duas embalagens, que endurecem a partir da incorporação do catalisador de estanho. Estas bases são acondicionadas em duas fracções separadas, podendo uma das fracções conter apenas, por exemplo, o catalisador de estanho ou a

mistura do catalisador com o agente de reticulação.

A quantidade cataliticamente eficaz de catalisador de estanho é da ordem de 0,01 a 10 partes, preferivelmente de 0,1 a 5 partes para 100 partes da base bi-componente.

Conforme já foi indicado acima, as bases de silicone mono-componentes e bi-componentes que endurecem (reticulam) por reacções de policondensação são descritas pormenorizadamente na literatura e existem no mercado.

Estas bases são geralmente preparadas a partir dos constituintes seguintes:

A. - 100 partes de um polímero α,ω -di-hidroxipolidiorgano-siloxano, com uma viscosidade de 500 a 1 000 000 mPa.s a 25°C, formado por uma sucessão de motivos $(R_2)SiO$ em que os símbolos R, iguais ou diferentes, representam radicais hidrocarbonados com 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente substituídos por átomos de halogéneo ou grupos ciano,

B. - 0,5 a 20 partes de um agente de reticulação, escolhido entre os compostos organosiliciados que comportam mais de dois grupos hidrolisáveis ligados aos átomos de silício, por molécula,

C. - 0 a 250 partes de cargas minerais,

D. - 0 a 20 partes de um agente de aderência.

O radical R é escolhido geralmente entre os radicais metilo, etilo, propilo, fenilo, vinilo e 3,3,3-trifluoro-propilo, sendo metilados pelo menos 80% dos grupos.

Um primeiro tipo de fórmula mono-componente resulta da mistura do polímero A com um agente de reticulação B que é um silano de fórmula geral:



na qual R tem a definição indicada acima para o polímero A e Z representa um grupo hidrolisável escolhido em geral entre os grupos amino-N-substituído, amido-N-substituído, aminoxi, -N,N-dissubstituído, cetiminoxi, aldiminoxi, alcoxi, alcoxi-alquilenoxi, enoxi, aciloxi, e a representa 0 ou 1.

Bases mono-componentes deste tipo são descritas pormenorizadamente, em particular, nos pedidos de patente de invenção europeia EP-A-141 685 e EP-A-147 323, citadas como referência.

As composições mais correntes são aquelas em que Z representa um grupo aciloxi e cetiminoxi que são descritas mais pormenorizadamente, em particular, no pedido de patente de invenção europeia EP-A-102 268, citada como referência.

Composições escoáveis bi-componentes, nas quais Z representa um grupo aciloxi, e cuja reticulação é acelerada pela adição de hidróxido alcalino-terroso ou fosfato, são descritas nos pedidos de patente de invenção europeia EP-A-118 325 e EP-A-117 772, citadas como referência.

De acordo com um segundo tipo de base mono-componente, não se parte da mistura de A com B, mas sim do produto da reacção A_1 de A

com B. Em geral, o grupo hidrolisável é um grupo alcoxi e a composição compreende também, para 100 partes de polímero funcionalizado A_1 , 0 a 15 partes de agente de reticulação B.

A reacção de A com B pode efectuar-se na presença de diversos catalisadores, por exemplo uma amina orgânica (patente de invenção norte-americana US-A-3 542 901), um derivado orgânico de titânio (patente de invenção norte-americana US-A-4 111 890), um carbamato (pedido de patente de invenção europeia EP-A-210 402) e uma hidroxilamina N,N-dissubstituída (pedido de patente de invenção europeia EP-A-70 786).

A estas bases mono-componentes podem adicionar-se agentes de aderência (D) escolhidos entre os compostos organosiliciados que compreendem simultaneamente, por um lado, grupos orgânicos substituídos por radicais escolhidos no grupo dos radicais amino, ureído, isocianato, epoxi, alcenilo, isocianurato, hidantoílo, guanidino e mercapto-éster, e, por outro lado, grupos hidrolisáveis, em geral grupos alcoxi ligados aos átomos de silício. Exemplos desses agentes de aderência são descritos nas patentes de invenção norte-americanas US-A-3 517 001, US-A-4 115 356, US-A-4 180 642, US-A-4 273 698, US-A-4 356 116 e nos pedidos de patente de invenção europeia EP-A-31 996 e EP-A-74 001.

Um terceiro tipo de bases mono-componentes são as preparadas por meio da mistura de 100 partes de polímero A, 0,5 a 20 partes de agente de reticulação B, que é um polialcoxisilano (fórmula 4), Z = alcoxi ou alcoxialquilenoxi, 0 a 250 partes de cargas minerais e 0,5 a 15 partes de um composto D_1 escolhido entre:

- D_{1-a} uma amina orgânica primária que tem um pK_b em meio aquoso menor do que 5, um aminoorganosilano e um aminoorganopolisiloxano que comporta, por molécula, pelo menos um grupo orgânico em C₁-C₁₅, ligado por uma ligação Si-C ao átomo de silício e substituído por pelo menos um radical amina e pelo menos um radical alcoxi C₁-C₅ ou alcoxi-alquilenoxi C₃-C₆,

- D_{1-b} um derivado orgânico de titânio e de zircônio portador de grupo organoxi e/ou β-dicetonato.

Bases mono-componentes que compreendem D_{1-a} estão descritas no pedido de patente de invenção europeia EP-A-21 859 e bases que compreendem D_{1-b} estão descritas nas patentes de invenção francesas FR-A-2 121 289 e FR-A-2 121 631, citadas como referência.

As bases bi-componentes são formadas por meio da mistura de:

- a) - 100 partes de polímero (A),
- b) - 1 a 20 partes de um agente de reticulação escolhido entre:
 - . um silano de fórmula geral (4) anterior,
 - . os produtos de hidrólise parcial do silano de fórmula geral (4),
- c) - 0 a 150 partes de cargas minerais,
- d) - 0 a 20 partes de um agente de aderência.

4.

Estas composições são conhecidas, e estão descritas, em particular, nos pedidos de patente de invenção europeia EP-A-10 478, EP-A-50 358, EP-A-184 966 e nas patentes de invenção norte-americanas US-A-3 801 572 e US-A-3 888 815, citadas como referência.

Como agente de aderência, podem utilizar-se os silanos D utilizados para as bases mono-componente, assim como os silanos portadores de um grupo morfolino (EP-A-184 966) ou de um radical orgânico que compreende um átomo de azoto terciário (US-A-3 801 572 e US-A-3 888 815).

Os produtos de hidrólise parcial dos alcoxissilanos de fórmula geral (4), denominados em geral polisilicatos de alquilo, são produtos bem conhecidos que têm a propriedade de se dissolverem nos dissolventes hidrocarbonados tais como tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano; o produto mais correntemente utilizado é o polisilicato de etilo 40 (R) que tem um teor de sílica de 40%, valor obtido após hidrólise total dos radicais etoxi.

Para as bases mono- e bi-componentes, utilizam-se como cargas minerais c) produtos muito finamente divididos cujo diâmetro das partículas é menor do que 0,1 micron. Entre estas cargas figuram as sílicas de combustão e as sílicas de precipitação; as suas superfícies específicas BET são geralmente maiores do que 40 m²/g.

Estas cargas também se podem apresentar sob a forma de produtos divididos mais grosseiramente, com um diâmetro médio das partículas maior do que 0,1 micron. Como exemplos dessas cargas, podem citar-se quartzo moído, sílicas de diatomáceas, carbonato de cálcio, argila calcinada, óxido de titânio do tipo rútilo, óxidos de ferro

zinco, crómio, zircónio, magnésio, as diversas formas de alumina (hidratada ou não), nitreto de boro, litopono, metaborato de bário, sulfato de bário, microesferas de vidro; as suas superfícies específicas são geralmente menores do que $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Estas cargas podem ter sido modificadas à superfície por meio de tratamento com os diversos compostos organosilícicos habitualmente utilizados para este fim. Assim, estes compostos organosilícicos podem ser organoclorosilanos, diorganociclopolisiloxanos, hexaorganodisiloxanos, hexaorganodisilazanos ou diorganociclopolisilazanos (patentes de invenção francesas FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente de invenção britânica GB-A-1 024 234). As cargas tratadas contêm, na maior parte dos casos, 3 a 30% do seu peso de compostos organosilícicos.

As cargas podem ser constituídas por uma mistura de vários tipos de cargas de granulometria diferente; assim, por exemplo, podem ser constituídas por 30 a 70% de sílicas finamente divididas com a superfície específica BET maior do que $40 \text{ m}^2/\text{g}$ e por 70 a 30% de sílicas mais grosseiramente divididas com uma superfície específica menor do que $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

O catalisador de estanho de acordo com a presente invenção funciona especialmente bem para as bases de silicone mono- e bi-componentes em que o agente de reticulação (B) de fórmula geral (4) comporta radicais Z, iguais ou diferentes, escolhidos entre radicais alcoxi e alcoxiálquilenoxi de fórmulas gerais R_7O e R_7OTO , nas quais R_7 representa um radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ e T representa um grupo alquileno $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Além disso, no caso de a base de silicone ser bi-componente, pode utilizar-se o produto da hidrólise parcial do agente de reticulação (B).

Além dos constituintes fundamentais das bases mono-componentes e bi-componentes, isto é, (1) os polímeros diorganopolisiloxânicos (A) e/ou (A₁) bloqueados no fim de cadeia por um radical hidroxilado e/ou radicais alcóxi, (2) os agentes de reticulação organosilícicos (B) que comportam grupos hidrolisáveis, (3) as cargas minerais e (4) os agentes de aderência (D), podem introduzir-se outros ingredientes.

Entre estes ingredientes figuram compostos organosilícicos, principalmente polímeros, que têm a faculdade de actuar sobre as características físicas das composições de acordo com a invenção (formadas por mistura das bases com o catalisador de estanho) e/ou sobre as propriedades mecânicas dos elastómeros de silicone resultantes destas composições.

Estes compostos são bem conhecidos, e compreendem por exemplo:

- polímeros α, ω -bis(triorganosiloxi)-diorganopolisiloxânicos com uma viscosidade de pelo menos 10 mPa.s a 25°C cujos radicais orgânicos ligados aos átomos de silício são escolhidos entre os radicais metilo, vinilo e fenilo, sendo preferivelmente pelo menos 80% dos radicais, radicais metilo, e, sendo no máximo, três deles radicais vinilo; utilizam-se preferivelmente óleos α, ω -bis(trimetilsiloxi)-dimetilpolisiloxanos com uma viscosidade de 10 mPa.s a 25°C a 1 500 mPa.s a 25°C.

- polímeros metilpolisiloxânicos ramificados, líquidos, que contêm 0,1 a 8% de grupos hidróxi ligados aos átomos de silício, formados por motivos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ distribuídos de maneira a conduzir a uma proporção $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, de 0,01 a 0,15 e a uma proporção $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ de 0,1 a 1,5,

- óleos α,ω -di(hidroxi)-dimetilpolisiloxanos com uma viscosidade de 10 a 300 mPa.s a 25°C e óleos α,ω -di(hidroxi)-metilfenilpolisiloxanos com uma viscosidade de 200 a 5 000 mPa.s a 25°C,

- difenilsilanodiol, 1,1,3,3-tetrametil-disiloxanodiol.

Os polímeros α,ω -bis(triorganosiloxi)-diorganopolisiloxânicos precedentes podem ser substituídos total ou parcialmente por compostos orgânicos inertes em relação aos diversos constituintes das bases e miscíveis com pelo menos os polímeros diorganopolisiloxânicos (A) ou (A₁). Como exemplos concretos destes compostos orgânicos podem mencionar-se os óleos minerais, as fracções de petróleo e os polialquilbenzenos obtidos por alquilação do benzeno por meio de olefinas de cadeia comprida, em particular as olefinas com 12 átomos de carbono resultantes da polimerização do propileno. Compostos orgânicos deste tipo figuram, por exemplo, nas patentes de invenção francesas FR-A-2 392 476 e FR-A-2 446 849.

Cada um dos compostos organosilícicos mencionados acima pode ser utilizado à razão de 1 a 150 partes, preferivelmente 3 a 75 partes, para 100 partes de diorganopolisiloxanos (A) ou (A₁).

Ingredientes não organosilícicos podem ser também introduzi-

dos, por exemplo estabilizadores térmicos. Estes compostos melhoram a resistência ao calor dos elastômeros de silicone. Podem ser escolhidos entre os sais de ácidos carboxílicos, óxidos e hidróxidos de terras raras, e, mais especialmente, os óxidos e hidróxidos céricos, assim como entre o bióxido de titânio de combustão e os diversos óxidos de ferro. Utilizam-se vantajosamente 0,1 a 15 partes, preferivelmente 0,15 a 12 partes de estabilizadores térmicos para 100 partes dos diorganopolisiloxanos (A) ou (A₁).

Para fabricar as composições de acordo com a invenção, é necessário, no caso das composições mono-componentes, utilizar uma aparelhagem que permita misturar intimamente, ao abrigo da humidade, com e sem contributo de calor, os diversos constituintes fundamentais aos quais se adicionam eventualmente os adjuvantes e aditivos mencionados anteriormente.

Todos estes ingredientes podem ser carregados na aparelhagem por qualquer ordem de introdução. Assim, é possível misturar primeiramente os polímeros diorganopolisiloxânicos (A) ou (A₁) e as cargas (C) e adicionar seguidamente à pasta obtida os agentes de reticulação (B), os compostos (D) e o catalisador de estanho.

É também possível misturar os polímeros (A) ou (A₁), os agentes de reticulação (B), os compostos (D), e adicionar ulteriormente as cargas (C) e o catalisador de estanho. No decurso destas operações, as misturas podem ser aquecidas a uma temperatura compreendida no intervalo de 50-180°C à pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, a fim de facilitar a partida de materiais voláteis como água e polímeros de baixo peso molecular.

As composições assim preparadas podem ser utilizadas no seu estado inicial ou sob a forma de dispersão em diluentes orgânicos. Estes diluentes são, preferivelmente, produtos correntes comercializados, escolhidos entre:

- os hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos halogenados ou não, por exemplo n-heptano, n-octano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, xileno, mesitileno, cumeno, tetralina, decalina, percloroetileno, tricloroetano, tetracloroetano, ortodichlorobenzeno, clorobenzeno,

- as cetonas alifáticas e cicloalifáticas como metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, isoforona,

- os ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilglicol.

As quantidades de diluentes introduzidas devem ser suficientes para se obterem dispersões estáveis que se espalham facilmente sobre os substratos. Estas quantidades dependem essencialmente da natureza e da viscosidade das composições da organopolisiloxano de partida. Podem variar, portanto, em grandes proporções; no entanto, recomenda-se que se fabriquem dispersões que contenham 15 a 85% em peso de diluentes.

As composições mono-componentes, de acordo com a invenção, utilizadas no estado inicial, isto é, não diluídas, ou sob a forma de dispersões em diluentes, são estáveis em armazenamento na ausência de água e endurecem a partir da temperatura ambiente (depois da

separação dos dissolventes no caso das dispersões) na presença de água para formar elastómeros.

Depois do depósito das composições iniciais, sobre substratos sólidos, em atmosfera húmida, verifica-se que se inicia um processo de endurecimento em elastómeros, endurecimento que avança do exterior para o interior da massa depositada. Forma-se uma pele, primeiramente à superfície, e, em seguida, a reticulação prossegue em profundidade.

A formação completa da pele, que dá origem a um tacto não colante da superfície, necessita de um intervalo de tempo que pode estar compreendido entre 1 minuto e 55 minutos; este período depende da percentagem de humidade relativa da atmosfera que envolve as composições e da faculdade de reticulação destas últimas.

Aliás, o endurecimento em profundidade das camadas depositadas, que deve ser suficiente para permitir a desmoldação e a manipulação dos elastómeros formados, necessita de um intervalo de tempo maior. De facto, este período depende não só dos factores citados acima para a formação do tacto não colante, mas também da espessura das camadas depositadas, espessura esta que varia em geral entre 0,5 mm e alguns centímetros. Este intervalo de tempo maior pode situar-se entre 10 minutos e 20 horas.

As composições mono-componentes podem ser utilizadas para numerosas aplicações como enchimento de argamassa na indústria da construção civil, a união dos materiais mais diversos (metais, matérias plásticas, borrachas naturais e sintéticas, madeira, cartão

faiança, tijolo, cerâmica, vidro, pedra, betão, elementos de alvenaria), o isolamento de condutores eléctricos, o revestimento de circuitos electrónicos, a preparação de moldes que servem para a fabricação de objectos de resina ou espuma sintéticas.

As dispersões citadas antes destas composições nos diluentes são utilizáveis para a impregnação em camadas finas de produtos e artigos minerais, sintéticos, orgânicos, metálicos, tecidos ou não tecidos, o revestimento de folhas de metal ou matérias plásticas ou celulósicas. O depósito pode ser efectuado, por exemplo, por ténpera ou por meio de pulverização; neste último caso, utiliza-se uma pistola de pintura que permite obter revestimentos homogéneos com uma espessura de 5 a 300 μm . Depois da projecção das dispersões, os diluentes evaporam-se e as composições libertas endurecem numa película revestida com borracha.

A fabricação das composições bi-componentes de acordo com a invenção efectua-se também por meio de mistura dos diversos constituintes em aparelhos apropriados. Para se obter composições homogéneas, é preferível misturar primeiramente os polímeros (A) com as cargas (C); o conjunto pode ser aquecido durante pelo menos 30 minutos a uma temperatura superior a 80°C , de maneira a efectuar a molhagem das cargas pelos óleos. A mistura obtida, aquecida preferivelmente a uma temperatura menor do que 80°C , por exemplo da ordem da temperatura ambiente, podem adicionar-se os outros constituintes, isto é, os agentes de reticulação (B), o derivado orgânico do estanho e eventualmente aditivos e adjuvantes diversos assim como água.

Essas composições não são estáveis em armazenamento, devendo ser utilizadas, portanto, de maneira rápida, por exemplo dentro de um intervalo de tempo de 40 minutos.

Os aditivos e adjuvantes diversos são os mesmos que os introduzidos nas composições mono-componentes. Em particular, é necessário mencionar novamente os polímeros α, ω -bis(triorganosiloxi)-diorganopolisiloxânicos com uma viscosidade de pelo menos 10 mPa.s a 25°C, cujos radicais orgânicos ligados aos átomos de silício são escolhidos entre os radicais metilo, vinilo, fenilo. Em geral utilizam-se óleos α, ω -(trimetilsiloxi)-dimetilpolisiloxanos com uma viscosidade preferivelmente de 20 mPa.s a 25°C até 1 000 mPa.s a 25°C, à razão de no máximo 150 partes para 100 partes de polímero (A).

Para facilitar o endurecimento das composições bi-componentes utilizadas em camadas espessas, cuja espessura é, por exemplo, maior do que 2 cm, recomenda-se introduzir água à razão de no máximo 1 parte para 100 partes dos polímeros (A).

Este contributo de água não é necessário se as cargas (C) a contiverem em quantidade suficiente. Para facilitar a sua incorporação, a água é preferivelmente adicionada sob a forma de uma dispersão no interior de uma pasta constituída, por exemplo, por óleos α, ω -bis(triorganosiloxi)-diorganopolisiloxânicos indicados anteriormente e cargas (C).

As composições bi-componentes não podem conter, por conseguinte, para o acondicionamento e o armazenamento, todos os constituintes fundamentais, isto é, os polímeros (A), o agente de reti

culação (B), as cargas (C) e o catalisador de estanho (E). No plano industrial, as composições devem ser fabricadas sob a forma de dois componentes, sendo ambos estáveis em armazenamento.

Um primeiro componente, estável em armazenamento, pode compreender, por exemplo, os constituintes (A), (B) e (C); este componente é preparado, preferivelmente, por meio da introdução dos agentes de reticulação (B) na mistura homogénea formada mediante mistura dos polímeros (A) com as cargas (C).

O segundo componente compreende então o catalisador de estanho.

Convém salientar outras modalidades de apresentação das composições bi-componentes; por exemplo, um primeiro componente que contém os polímeros (A) e as cargas (C) e um segundo componente que contém os agentes de reticulação (B) e o catalisador de estanho.

É preferível, em muitas aplicações, que os dois componentes sejam ambos suficientemente fluidos de maneira a formar facilmente, no decurso da sua mistura, composições cuja viscosidade pode variar, por exemplo, desde 10 000 até 800 000 mPa.s a 25°C.

Estas composições, que se mantêm suficientemente fluidas durante pelo menos 40 minutos, preferivelmente durante pelo menos 80 minutos, depois da mistura dos dois componentes, são utilizáveis mais especialmente para a fabricação de moldes de elastómeros de silicone; no entanto, podem ser utilizadas para outras aplicações, como o revestimento de materiais electrónicos e o revestimento de superfícies metálicas ou matérias têxteis ou celulósicas.

Os moldes fabricados destinam-se a reproduzir peças de materiais celulares ou não, constituídos por polímeros orgânicos. Entre estes materiais podem citar-se os poliuretanos, os poliésteres, as poliamidas, o policloreto de vinilo. No entanto, recomenda-se utilizar estes moldes para a reprodução de peças de poliuretano, dado que resistem bem ao ataque dos constituintes das misturas (em particular dos poliisocianatos) que conduzem aos materiais de poliuretano.

A introdução do catalisador de estanho de acordo com a invenção, constituído, pelo menos parcialmente, por mono-quelato de estanho, permite atingir condições de aplicação óptimas para as composições mono- e bi-componentes. Esta introdução permite seguidamente obter elastómeros com propriedades de aplicação estáveis no tempo, independentes da idade e das condições de conservação das composições.

EXEMPLO 1

Em um balão com três tubuladuras de 1 litro de capacidade, equipado com um agitador central, um refrigerador e um termómetro, introduz-se, sob atmosfera de azoto, 1 mole de 1-benzoíl-4-metil-2-pentanona e 1 mole de di(2-etil-hexanoato) de di-n-octilestanho. Mantém-se a agitação à temperatura ambiente (20°C) durante uma hora. Analisa-se a mistura reaccional ao abrigo da humidade do ar por meio de RMN ^{119}Sn .

EXEMPLOS 2 e 3

Repete-se exactamente o modo operativo do exemplo 1, mas modificando as quantidades introduzidas.

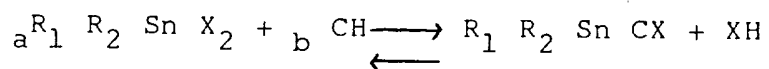
Os resultados estão reunidos no quadro 1 adiante.

EXEMPLO 4

Repete-se exactamente o modo operativo do exemplo 1, mas utilizando 1 mole de dilaurato de di-n-butilestanho.

Os resultados estão reunidos no quadro 1 adiante.

A reacção pode ser esquematizada como segue:



a e b representam as quantidades molares introduzidas.

XH1 : ácido 2-etil-hexanóico

XH2 : ácido láurico

As colunas PR1, PR2, PR3 e PR4 indicam as % molares calculadas em átomo-grama de estanho metálico para os produtos presentes na mistura de reacção.

$$PR1 : R_1 R_2 Sn CX$$

$$PR2 : R_1 R_2 Sn X_2$$

$$PR3 : R_1 R_2 Sn C_2$$

$$PR4 : XR_1 R_2 SnO Sn R_1 R_2 X$$

QUADRO 1

ex	R1	R2	a	XH	b	PR1	PR2	PR3	PR4
1	C8H17		1	XH1	1	22,0	78,0	0	0
2	C8H17		1	XH1	1,5	22,6	77,4	0	0
3	C8H17		1	XH1	3	31,0	69,0	0	0
4	C4H9		1	XH2	2	21,0	79,0	0	0

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 5 E EXEMPLOS 6 A 8:

Prepara-se uma composição P_1 mediante mistura de :

- 100 partes de um óleo α, ω -di-hidroxidimetilpolisiloxânico com uma viscosidade de 10 000 mPa.s a 25°C,
- 70 partes de um óleo α, ω -bis(trimetilsiloxi)-dimetilpolisiloxânico com uma viscosidade de 800 mPa.s a 25°C,
- 55 partes de uma sílica de combustão com a superfície específica de 300 m²/g tratada com hexametildisilazano,
- 50 partes de quartzo moído com um diâmetro médio das partículas igual a 5 micra,
- 10 partes de uma pasta formada por 90 partes do óleo α, ω -di-hidroximetilpolisiloxânico, citado anteriormente, com uma viscosidade de 10 000 mPa.s a 25°C, 5 partes de uma sílica de combustão com superfície específica de 150 m²/g e 5 partes de água.

Catalisa-se a composição P_1 com um sistema reticulador que contém os catalisadores (C) que são objecto dos exemplos 1 a 3 e silicato de etilo parcialmente hidrolisado, mantendo-se constante a concentração de catalisador de estanho.

Catalisa-se a composição P_1 misturando 100 partes desta composição com duas partes do sistema reticulador constituído por 82,5 partes de silicato de etilo parcialmente hidrolisado e por 17,5 partes de catalisador (C). Adiciona-se a estas duas partes a quantidade de β -dicetona CH necessária para a obtenção da proporção

b/a pretendida. Este sistema reticulador é utilizado no estado em que é formado, acabado de preparar ($\Delta t = 0$) ou depois de ter sido submetido a um envelhecimento a 70°C durante uma duração Δt de 72,168 e 336 horas.

Determina-se seguidamente o tempo de exposição te da composição catalisada, registando o intervalo de tempo durante o qual esta composição apresenta um estado suficientemente fluido para se espalhar devido ao seu próprio peso e tomar assim a configuração do volume interior dos recipientes nos quais a composição é despejada.

A experiência efectuada para apreciar a faculdade de exposição é a seguinte:

A composição acabada de catalisar (15 gramas) é despejada numa cápsula de alumínio, com forma cilíndrica com o diâmetro de 4 cm; a composição deve apresentar, após um período de no máximo 5 minutos, uma superfície perfeitamente horizontal.

A composição catalisada transforma-se no fim de algumas horas à temperatura ambiente num elastómero de silicone; 24 horas (1 dia) e 96 horas (4 dias) depois da preparação desta composição catalisada, mede-se a dureza Shore A do elastómero formado denominadas DSA1 e DSA4. Os resultados acerca dos tempos de exposição (te) em minutos e as durezas Shore A (DSA1 e DSA4) estão reunidos no quadro 2 adiante. O catalisador do exemplo de comparação é o di(2--etil-hexanoato) de di-n-octilestanho.

No quadro 2 adiante C ex n indica que o catalisador utili zado é o obtido no exemplo n.

Verifica-se que os catalisadores de acordo com a invenção, diferentemente do que sucede com o catalisador testemunha, confe rem ao elastómero de silicone durezas e tempos de exposição sa- tisfatórios, mesmo após envelhecimento prolongado do sistema re- ticulador.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 9 E EXEMPLOS 10 A 12:

Estes exemplos têm o objectivo de mostrar o melhor comportamento no envelhecimento natural dos elastómeros obtidos a partir da composição P_1 dos exemplos 5 a 8, catalisadas por um sistema reticulador que contém os catalisadores (C) que são objecto dos exemplos 1 a 3 e silicato de etilo parcialmente hidrolisado, mantendo-se constante a concentração de catalisador de estanho (calculada em peso de estanho metálico).

Com 100 partes de composição P_1 , misturam-se 5 partes de sistema reticulador que contém 82,5 partes de silicato de etilo parcialmente hidrolisado e 17,5 partes de catalisador (C). Adiciona-se a estas 5 partes a quantidade de β -dicetona CH necessária para a obtenção da proporção b/a pretendida.

Deposita-se a composição catalisada sobre uma placa de polietileno, sob a forma de uma camada com 2 mm de espessura. Depois de um período de repouso de 24 horas ao ar ambiente, desmolda-se a película de elastómero fornecida e deixa-se envelhecer a uma temperatura de 20°C durante intervalos de tempo diferentes (em meses).

Mede-se a dureza Shore A e a resistência ao rasgamento R/D (expressa em KN/m) da película que foi submetida aos períodos de envelhecimento citados acima.

Os resultados estão reunidos no quadro 3 adiante, no qual C ex n indica que o catalisador de estanho utilizado é o obtido

4.

no exemplo n. O catalisador testemunha do exemplo de comparação 9 é o bis(2-etil-hexanoato) de di-n-octilestanho.

QUADRO 3

		DURAÇÃO DE ENVELHECIMENTO (EM MESES)											
EXEMPLO	CATALISADOR	0 MESES		1 MES		3 MES		5 MES		9 MES		12 MES	
		DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D	DSA	R/D
9	C e x n Testemunha	38	25	41	25	42	24	40	21	44	10	45	6
10	C e x 1	40	26	42	28	44	25	42	24	43	23	44	19
11	C e x 2	41	25	42	26	44	23	44	25	43	25	45	25
12	C e x 3	42	26	47	21	47	21	47	21	48	20	47	20

[Handwritten signature]
-37-

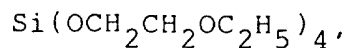
O quadro 3 mostra que a melhor estabilidade do elastômero se obtém por meio de um catalisador de acordo com a invenção.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO 13 E EXEMPLO 14 :

Trituram-se num misturador:

- 100 partes de um óleo α, ω -di-hidroxi-dimetilpolisiloxânico com uma viscosidade de 70 000 mPa.s a 25°C,
- 20 partes de um óleo bis(trimetilsiloxi)-dimetilpolisiloxânico com uma viscosidade de 100 mPa.s a 25°C,
- 130 partes de carbonato de cálcio, com um diâmetro médio das partículas de 5 micra ,
- 9 partes de sílica de combustão com uma superfície específica de 150 m²/g.

Quando a massa está homogênea, junta-se-lhe toda a solução proveniente da mistura de : - 5,5 partes de silano de fórmula



- 2,5 partes de silano de fórmula

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, - 0,040 parte do derivado orgânico de estanho, o qual é preparado pelo método operatório do exemplo 4 acima.

A composição mono-componente assim obtida é conservada ao abrigo da humidade em tubos vedados de alumínio (exemplo 14); pre para-se uma outra composição, igual à anterior, mas utilizando co mo derivado orgânico de estanho unicamente o dilaurato de dibutil estanho, sendo a quantidade utilizada igual, ou seja 0,040 parte (exemplo de comparação 13).

Esta composição é também acondicionada em tubos vedados de alumínio. Verifica-se a estabilidade em armazenamento das duas com posições; para este efeito, deixam-se os tubos que as contêm durante 72 horas numa estufa a 100°C.

Deixam-se arrefecer os tubos e espalha-se o seu conteúdo (assim como o conteúdo dos tubos que não foram submetidos a um pe ríodo de aquecimento, e que têm uma duração de armazenamento de 1 mês à temperatura ambiente) sob a forma de uma camada com 2 mm de espessura, ao ar livre, sobre uma placa de politetrafluoroetileno. A camada depositada transforma-se num fio revestido com borracha; 24 horas depois do depósito da camada, retira-se a película de elastómero e medem-se, após envelhecimento durante 7 dias à temperatura ambiente, as propriedades dinamométricas dos elastómeros.

Os resultados estão reunidos no quadro 4 adiante :

4

QUADRO 4

Propriedades dinamométricas	EXEMPLO 14		EXEMPLO 13	
	Conteúdo dos tubos conser- vados à tem- peratura ambiente	Conteúdo dos tubos enve- lhado 72 horas a 100°C	Conteúdo dos tubos conserva- dos à tem- peratura ambiente	Conteúdo dos tubos envelhe- cido 72 horas a 100°C
Dureza Shore A	30	10	26	-
Resistência à ruptura em MPa	1,1	1,0	1,0	-
Alongamento à ruptura em %	514	410	348	-

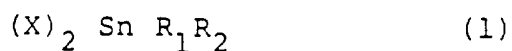
- : não mensurável.

O exame dos valores das propriedades dinamométricas mostra claramente que é vantajoso para a conservação destas propriedades ao longo do tempo, utilizar a mistura catalítica de acordo com a invenção, em vez de utilizar apenas o dilaurato de di-n-butilestanho.

R e i v i n d i c a ç õ e s

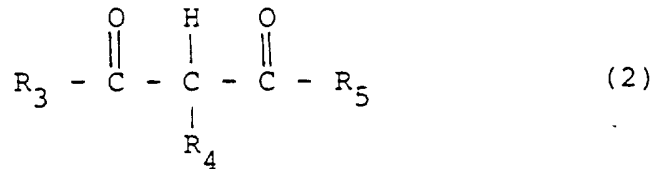
1.- Processo para a preparação de uma composição organopolisiloxânica, caracterizado pelo facto de se misturar, por um lado, uma base de silicone capaz de endurecer mediante reacção de policondensação com obtenção de um elastómero a partir da temperatura ambiente, e, por outro lado, uma quantidade cataliticamente eficaz do produto da reacção:

- de um sal de estanho de fórmula geral



na qual os símbolos R_1 e R_2 , iguais ou diferentes, representam radicais orgânicos monovalentes hidrocarbonados em C_1 - C_{18} eventualmente substituídos,

- com um composto β -dicarbonílico de fórmula geral



na qual:

- os símbolos R_3 e R_5 , iguais ou diferentes, são escolhidos entre radicais R_1 e R_2 , um átomo de hidrogênio, radicais, radicais alcoxi em C_1-C_5 e radicais sililo de fórmula geral $\text{Si}(R_1)_3$,
- o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado eventualmente halogenado em C_1-C_8 , ou então R_4 forma com R_5 um radical hidrocarbonado cíclico bivalente em C_5-C_{12} eventualmente substituído por radicais cloro, nitro e ciano,

segundo uma proporção molar (2)/(1) compreendida entre 0,01 e 100, preferivelmente entre 1 e 3.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a base de silicone compreender:

A. - 100 partes de um polímero α, ω -di-hidroxipolidiorgano-siloxânico, com uma viscosidade compreendida entre 500 e 1.000.000 mPa.s a 25°C , formado por uma sucessão de motivos $(R_2)\text{SiO}$ em que os símbolos R, iguais ou diferentes, representam radicais hidrocarbonados com 1 a 10 átomos de carbono, eventualmente substituídos por átomos de halogéneo ou grupos ciano.

B. - 0,5 a 20 partes de um agente de reticulação, escolhido

entre os compostos organo-siliciados que comportam mais de dois grupos hidrolisáveis ligados aos átomos de silício, por molécula.

C. - 0 a 250 partes de cargas minerais.

D. - 0 a 20 partes de um agente de aderência.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o agente de reticulação B ser um silano de fórmula geral



na qual R representa um radical hidrocarbonado com 1 a 10 átomos de carbono e Z é escolhido entre os grupos amino-N-substituído, amido-N-substituído, aminoxi-N,N-dissubstituído, cetiminoxi, alcoxi, alcoxialquilenoxi, enoxi e aciloxi e a representa 0 ou 1,

Lisboa, 24 de Junho de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

"Processo para a preparação de uma composição elastomérica silicônica contendo um catalisador de estanho obtido a partir de um composto β -dicarbonílico e de um sal de estanho"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de uma composição organopolisiloxânica mediante mistura de uma base capaz de endurecer por meio de reacções de policondensação e uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de estanho que é o produto da reacção de um sal de estanho com um composto β -dicarbonílico.

A composição organopolisiloxânica pode ser apresentada numa ou em duas embalagens, e, em particular, pode ser utilizada para fabricar juntas na indústria da construção civil.

Lisboa, 24 de Junho de 1988

O Agente Oficial de Propriedade Industrial