

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2009/06719 A1  
MI /UO / 1 A 1

(43) Date de la publication internationale  
3 septembre 2009 (03.09.2009)

- (51) Classification internationale des brevets :  
C08G 77/08 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)  
C08L 83/04 (2006.01) C07C 49/92 (2006.01)  
C08K 5/56 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/001769
- (22) Date de dépôt international :  
18 décembre 2008 (18.12.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
07 08924 20 décembre 2007 (20.12.2007) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR/FR]; 21,  
avenue Georges Pompidou, F-69486 Lyon Cedex 03  
(FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : Publiée :  
MALIVERNEY, Christian [FR/FR]; La Bigaudière,  
F-69690 Saint Julien sur Bibost (FR). SAINT JAMES,  
Laurent [FR/FR]; 46, rue Charles de Gaulle, F-69390  
Vourles (FR).
- (74) Mandataire : MEKKI, Boualem; Bluestar Silicones  
France, 55, avenue des Frères Perret, F-69191 Saint-Fons  
(FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)



WO 2009/106719 A1

(54) Title : ROOM-TEMPERATURE VULCANISABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOUND TO GIVE AN ELASTOMER AND NOVEL ORGANOPOLYSILOXANE POLYCONDENSATION CATALYSTS

(54) Titre : COMPOSITION ORGANOPOLYSILOXANIQUE VULCANISABLE A TEMPERATURE AMBIANTE EN ELASTOMERE ET NOUVEAUX CATALYSEURS DE POLYCONDENSATION D'ORGANOPOLYSILOXANES

(57) Abstract : The invention relates to an organopolysiloxane compound vulcanisable from room-temperature to give an elastomer with cross-linking by polycondensation not containing alkyl tin compounds and to novel organopolysiloxane polycondensation catalysts.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition organopolysiloxanique vulcanisable dès la température ambiante en élastomère réticulant par polycondensation et ne contenant pas de catalyseurs à base d'alkylétain ainsi que de nouveaux catalyseurs de polycondensation d'organopolysiloxanes.

**COMPOSITION ORGANOPOLYSILOXANIQUE VULCANISABLE A TEMPERATURE  
AMBIANTE EN ELASTOMERE ET NOUVEAUX CATALYSEURS DE POLYCONDENSATION  
D'ORGANOPOLYSILOXANES**

5 La présente invention concerne une composition organopolysiloxanique vulcanisable dès la température ambiante en élastomère réticulant par polycondensation et ne contenant pas de catalyseurs à base d'alkylétain qui présentent des problèmes de toxicité.

10 L'invention concerne aussi de nouveaux catalyseurs de polycondensation dans la chimie des silicones et leurs utilisations comme catalyseurs de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes.

15 Les formulations des élastomères réticulant par polycondensation font généralement intervenir une huile silicone, généralement un polydiméthylsiloxane, à terminaisons hydroxylées, éventuellement pré-fonctionnalisées par un silane de façon à présenter des extrémités alcoxy, un réticulant, un catalyseur de polycondensation, classiquement un sel d'étain ou un titanate d'alkyle, une charge de renfort et d'éventuels autres additifs comme des charges de bourrage, des promoteurs d'adhérence, des colorants, des agents biocides, etc.

20 Ces compositions organopolysiloxaniques vulcanisables dès la température ambiante sont bien connues et sont classées en 2 groupes distincts: les compositions monocomposantes (RTV-I) et les compositions bicomposantes (R.TV-2).

25 Lors de la réticulation, l'eau (soit apportée par une humidité atmosphérique dans le cas des RTV-I, soit introduite dans une partie de la composition dans le cas des RTV-2) permet la réaction de polycondensation, qui conduit à la formation du réseau élastomérique.

30 Généralement, les compositions monocomposantes (RTV-I) réticulent quand elles sont exposées à l'humidité de l'air, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent réticuler dans un milieu en confiné. Par exemple, les compositions silicones monocomposantes utilisées comme mastics ou adhésifs réticulent à froid suivant un mécanisme d'hydrolyse de fonctions réactives du type acétoxysilane, cétiminoxysilane, alcoxysilane..., suivi par des réactions de condensation entre des groupements silanols formés et d'autres fonctions réactives résiduelles. L'hydrolyse est généralement effectuée grâce à la vapeur d'eau qui diffuse dans le matériau à partir de la surface exposée à l'atmosphère. Généralement, la cinétique des réactions de polycondensation est extrêmement lente; ces réactions sont donc catalysées par un catalyseur approprié. Comme catalyseurs qui

sont utilisés, on fait appel le plus souvent à des catalyseurs à base d'étain, de titane, d'une aminé ou des compositions de ces catalyseurs. Les catalyseurs à base d'étain (cf. notamment FR-A-2 557 582) et de titane (cf. notamment FR-A-2 786 497) sont des catalyseurs ayant une bonne efficacité.

5            Quand aux compositions bicomposantes, elles sont commercialisées et stockées sous la forme de deux composantes, une première composante contenant les matériaux polymériques de base et la deuxième composante contenant le catalyseur. Les deux composantes sont mélangées lors de l'emploi et le mélange réticule sous la forme d'un élastomère relativement dur. Ces compositions à deux composantes sont bien connues et sont notamment décrites dans l'ouvrage de Walter NoII "Chemistry and Technology of Silicones"

10 1968, 2ème édition aux pages 395 à 398. Ces compositions comportent essentiellement 4 ingrédients différents:

- un polymère réactif  $\alpha,\omega$ -dihydroxydiorganopolysiloxane,
- un agent de réticulation, généralement un silicate ou un polysilicate,
- un catalyseur à l'étain, et

15 - de l'eau.

Le plus souvent, le catalyseur de condensation est à base d'un composé organique d'étain. En effet, de nombreux catalyseurs à base d'étain ont déjà été proposés comme catalyseur de réticulation de ces RTV-2. Les composés les plus utilisés sont les carboxylates d'alkylétain tels que le monoooléate de tributyltain ou les dicarboxylates de dialkylétain tels que le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain ou le dilaurate de diméthylétain (voir l'ouvrage de NoII "Chemistry and Technology of silicones" page 337, Académie Press, 1968 - 2ème édition ou les brevets EP 147 323 ou EP 235 049).

20

Cependant, les catalyseurs à base d'alkylétain, bien que très efficaces, le plus souvent incolores, liquides et solubles dans les huiles silicones présentent l'inconvénient d'être toxiques (CMR2 toxiques pour la reproduction).

25

Les catalyseurs à base de titane, également très employés dans les RTV-I, présentent cependant un inconvénient majeur: ils ont une cinétique plus lente que les catalyseurs à base d'étain. De plus, ces catalyseurs ne sont pas utilisables dans les RTV-2 du fait de problèmes de gélification.

30

D'autres catalyseurs sont parfois mentionnés comme les catalyseurs à base de zinc, de zirconium ou d'aluminium, mais ils n'ont connus qu'un faible développement industriel en raison de leur médiocre efficacité.

Pour un développement durable, il apparaît donc nécessaire de développer des catalyseurs non toxiques pour la réaction de polycondensation des organopolysiloxanes.

Un autre aspect important pour un catalyseur de la réaction de polycondensation des organopolysiloxanes est le temps de mise en œuvre (« pot-life » ou « temps de travail »), c'est-à-dire le temps pendant lequel la composition peut être utilisée après mélange sans durcir. Ce temps doit être suffisamment long, pour permettre son utilisation mais suffisamment court pour obtenir un objet moulé manipulable au plus tard quelques minutes ou quelques heures après sa fabrication. Le catalyseur doit donc permettre d'obtenir un bon compromis entre le temps d'utilisation du mélange catalysé et le temps au bout duquel l'objet moulé est manipulable (ces temps dépendent de l'application visée comme par exemple le moulage ou la fabrication de joints). En outre le catalyseur doit conférer au mélange catalysé un temps d'étalement qui ne varie pas en fonction de la durée au stockage.

L'objectif essentiel de la présente invention est donc de trouver de nouveaux catalyseurs permettant aussi bien, à l'humidité de l'air, une réticulation en surface mais aussi une réticulation à cœur la plus complète possible.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de proposer un catalyseur utilisable à la fois dans la réticulation des compositions élastomères mono- et bi-composantes.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de proposer un système catalytique qui continue à répondre à la fois aux contraintes de conservation, de mise en œuvre et de réticulation des deux types de compositions élastomères mono- et bi-composantes.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une composition organopolysiloxanique, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A de formule (1), (2) ou (3) suivante:

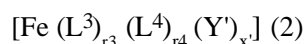


dans laquelle:

- $r1 \geq 1$ ,  $r2 \geq 0$  et  $x \geq 0$  ;
- le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cuivre, l'argent, le bore, le scandium, le cérium, l'ytterbium, le bismuth, le molybdène, le germanium et le manganèse;

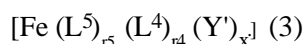
- le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarbonylato ou l'anion énoate d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r_1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acac).

- 5 - le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^1$  et lorsque  $r_2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents, et
- le symbole Y représente un ligand neutre et lorsque  $x \geq 2$ , les symboles Y sont identiques ou différents,



10 dans laquelle:

- $r_3 \geq 1$  ;  $r_4 \geq 0$  et  $x' \geq 0$  ;
- le symbole  $L^3$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -cétoestérato ou l'anion énoate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r_3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^3$  et lorsque  $r_4 > 2$ , les symboles  $L^4$
- 15 sont identiques ou différents, et
- le symbole Y' représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles Y' sont identiques ou différents, et



20 dans laquelle:

- $r_5 \geq 1$  ;  $r_4 \geq 0$  et  $x' \geq 0$  ;
- le symbole  $L^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par : 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $r_5 \geq 2$ , les symboles  $L^5$  sont identiques ou différents;
- 25 - le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^5$  et lorsque  $r_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et
- le symbole Y' représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles Y' sont identiques ou différents.

30 Il est entendu que par "complexe ou sel métallique A", cette définition inclut toute forme oligomérique ou analogue dudit complexe ou sel métallique A.

35 Il est du mérite des inventeurs d'avoir trouvé, de manière tout à fait surprenante et inattendue, qu'il convient d'utiliser des complexes métalliques d'une sélection de certains métaux dont au moins un ligand est un anion  $\beta$ -dicarbonylato pour obtenir d'excellents catalyseurs de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes .

Il est aussi du mérite des inventeurs d'avoir vaincu le préjugé technique qui voulait que, jusqu'alors certains complexes de métaux ne présente qu'une médiocre activité dans la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes.

5 La définition des ligands est tirée de l'ouvrage « Chimie Organométallique » de Didier Astruc, publié en 2000 par EDP Sciences, Cf. notamment Chapitre 1, « Les complexes monométalliques », pages 31 et suivantes.

10 La nature du ligand neutre Y ou Y<sup>1</sup> importe peu et l'homme du métier utilisera tout type de ligand neutre adapté au métal concerné.

Le catalyseur selon l'invention peut être à l'état solide ou liquide. Il peut être incorporé seul ou dans un solvant approprié. Lorsqu'il est en solvant, une huile silicone peut être additionnée, le solvant est ensuite évaporé de manière à transférer le catalyseur dans un milieu silicone. Le mélange obtenu sert de base catalysante.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur de polycondensation selon l'invention est un complexe ou sel métallique A qui est choisi parmi les formules (4), (5) et (6) suivantes:

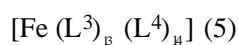
20



dans laquelle:

- $l_1 \geq 1$  et  $l_2 \geq 0$ ;
- le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cuivre, l'argent, le bore, le scandium, le cérium, l'ytterbium, le bismuth, le molybdène, le germanium et le manganèse;
- le symbole L<sup>1</sup> représente un ligand qui est un anion β-dicarbonylato ou l'anion énoate d'un composé β-dicarbonylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un β-cétoester et lorsque  $l_1 \geq 2$ , les symboles L<sup>1</sup> sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole L<sup>1</sup> n'est pas l'acétylacétonate Cacac),
- le symbole L<sup>2</sup> représente un ligand anionique différent de L<sup>1</sup> et lorsque  $l_2 \geq 2$ , les symboles L<sup>2</sup> sont identiques ou différents,

.0

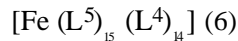


dans laquelle:

- $l_3 \geq 1$ ,  $l_4 \geq 0$  et  $l_3 + l_4 = 3$ ;

- le symbole  $L^3$  représente un ligand qui un anion  $\beta$ -cétoesterato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $I_3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique différent de  $L^3$  et lorsque  $I_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et

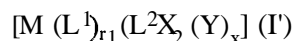
5



dans laquelle:

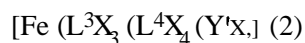
- $I_5 \geq 1$  ;  $I_4 \geq 0$  et  $I_4 + I_5 = 3$ ;
- le symbole  $L^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par :  
10 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $I_5 \geq 2$ , les symboles  $L^5$  sont identiques ou différents; et
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^5$  et lorsque  $I_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents.

- 15 Selon un autre mode de réalisation préféré, le catalyseur de polycondensation selon l'invention est une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A de formule (I'), (2') ou (3') suivante:



20 dans laquelle:

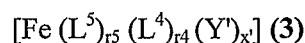
- $r_1 \geq 1$ ,  $r_2 \geq 0$  et  $x > 0$  ;
- le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cérium, le molybdène, le manganèse, et le bismuth;
- le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r_1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acac),
- le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^1$  et lorsque  $r_2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents, et
- 30 - le symbole Y représente un ligand neutre et lorsque  $x \geq 2$ , les symboles Y sont identiques ou différents,



dans laquelle:

- $r_3 \geq 1$  ;  $r_4 > 0$  et  $x' \geq 0$  ;
- 35 - le symbole  $L^3$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -cétoestérato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r_3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^3$  et lorsque  $r_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et

- le symbole Y' représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles Y' sont identiques ou différents, et



5 dans laquelle:

-  $r5 \geq 1$  ;  $r4 \geq 0$  et  $x' \geq 0$  ;

- le symbole  $\text{L}^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par : 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $r5 \geq 2$ , les symboles  $\text{L}^5$  sont identiques ou différents;

10

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur de polycondensation selon l'invention est un complexe ou sel métallique A qui est choisi parmi le groupe constitué par les complexes ou sel métallique de formules (7) (8), (10) et (11) suivantes:

(7):  $[\text{Ce}(\text{L}^1\text{X}_5(\text{L}^2)_{r6})]$  ; avec  $r5 \geq 1$  et  $r6 > 0$  et  $r5+r6=3$ ,

15 (8):  $[\text{Mo}(\text{L}^1)_{r7}(\text{L}^2)_{r8}]$  ; avec  $r7 \geq 1$  et  $r8 \geq 0$  et  $r7+r8=6$ ,

(10):  $[\text{Bi}(\text{L}^1\text{X}_n(\text{L}^2\text{X}_i)_2)]$  ; avec  $r_i \geq 1$  et  $r_{i2} \geq 0$  et  $r_i + r_{i2} = 3$ ,

(11):  $[\text{Mn}(\text{L}^1\text{X}_{i3}(\text{L}^2\text{X}_{i4}))]$  ; avec  $r_{i3} \geq 1$  et  $r_{i4} > 0$  et  $r_{i3}+r_{i4}=3$ ,

dans lesquelles:

20 - le symbole  $\text{L}^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -dicarboxylé ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétioester et lorsque le nombre de ligand  $\text{L}^1 \geq 2$ , les symboles  $\text{L}^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bismuth alors le symbole  $\text{L}^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acac). et

- le symbole  $\text{L}^2$  représente un ligand anionique différent de  $\text{L}^1$  et lorsque le nombre de ligand  $\text{L}^2 \geq 2$ , les symboles  $\text{L}^2$  sont identiques ou différents.

25

Pour la réalisation de l'invention, comme catalyseur de polycondensation selon l'invention, on utilise de préférence un complexe ou sel métallique A choisi parmi le groupe constitué par les complexes suivants:

(12):  $[\text{Ce}(t\text{-Bu-acac})_2]$  avec  $(t\text{-Bu-acac})$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

30 (13):  $[\text{Ce}(acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

(14):  $[\text{Ce}(EAA)_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

(15):  $[\text{Mo}(\text{O}_2)(t\text{-Bu-acac})_2]$  avec  $(t\text{-Bu-acac})$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

35 (16):  $[\text{Mo}(\text{O}_2)(\text{Cy-CiCaC})_2]$  avec  $\text{Cy-acac}$  = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclohexanone,

(17):  $[\text{Mo}(\text{O}_2)(acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

(18):  $[\text{Mo}(\text{O}_2)(\text{Cp-acac})_2]$  avec  $\text{Cp-acac}$  = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclopentanone,



- (19):  $[Mn(acac)_3]$  avec *acac* = Fanion 2,4-pentanedionato ou l'anion énoate de la 2,4-pentanedione,  
 (20):  $[Fe(t-Bu-acac)_3]$  avec (*t-Bu-acac*) = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énoate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,  
 (21):  $[Fe(EAA)_3]$  avec *EAA* = Fanion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate,  
 5 (22):  $[Fe(iPr-AA)_3]$  avec *iPr-AA* = Fanion isopropyle acétoacétato ou Fanion énoate de Fisopropyle acétoacétate,  
 (23):  $[Fe(iBu-AA)_3]$  avec *iPr-AA* = Fanion isobutyle acétoacétato ou Fanion énoate de l'isobutyle acétoacétate,  
 (24):  $[Fe(tBu-AA)_3]$  avec *tPr-AA* = l'anion tertio-butyle acétoacétato ou l'anion énoate du tertio-butyle  
 10 acétoacétate,  
 (25):  $[Fe(EAA)_2(2\text{-éthylhexanoato})]$  avec *EAA* = l'anion éthyle acétoacétato ou Fanion énoate de l'éthyle acétoacétate,  
 (26):  $[Fe(EAA)(2\text{-éthylhexanoato})_2]$  avec *EAA* = Fanion éthyle acétoacétato ou Fanion énoate de l'éthyle acétoacétate,  
 15 (31):  $[Bi(hfacac)_3]$  avec *hfacac* = l'anion 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanedionato,  
 (32):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétato})_2(2,2\text{-diméthylbutyrato})]$ ,  
 (33):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétato})(2,2\text{-diméthylbutyrato})_2]$ , et  
 (35):  $[Fe(\text{trifluoroacac})_3]$ .

20 Il est à noter qu'au moins une partie du caractère inventif de l'invention, tient à la sélection judicieuse et avantageuse des associations délimitées de composés métalliques A utilisées à titre de catalyseur de polycondensation.

25 Selon une disposition préférée de réalisation de l'invention, le ligand  $\beta$ -dicarbonylato  $L^1$  est un anion  $\beta$ -dicétonato dérivé d'une  $\beta$ -dicétone ou un anion  $\beta$ -cétoesterato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester de formule suivante:



dans laquelle :

- 30 -  $R^1$  représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, substitué ou non, en  $C_1-C_{30}$  ou un aromatique substitué ou non,  
 -  $R^2$  est un hydrogène ou un radical hydrocarboné, en général alkyle, présentant avantageusement au plus 4 atomes de carbone ;  
 -  $R^3$  représente un radical hydrocarboné en  $C_1-C_{30}$  linéaire, cyclique ou ramifié, substitué ou non, un aromatique substitué ou non, ou un radical  $-OR^4$  avec  $R^4$  qui représente un radical hydrocarboné en  $C_1-C_{30}$   
 35 linéaire, cyclique ou ramifié, substitué ou non, avec  
 -  $R^1$  et  $R^2$  peuvent être reliés pour former un cycle, et  
 -  $R^2$  et  $R^4$  peuvent être reliés pour former un cycle, et

avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole L<sup>1</sup> n'est pas l'acétylacétonate facac).

5 Parmi les  $\beta$ -dicétones de formule (34) particulièrement intéressantes pour la composition selon l'invention, on citera celles choisies parmi le groupe constitué par les  $\beta$ -dicétones: 2,4-pentanedione (*acac*); l'hexanedione-2,4; heptanedione-2,4; heptanedione-3,5; l'éthyl-3-pentanedione-2,4; méthyl-5-hexanedione-2,4; octanedione-2,4; octanedione-3,5; diméthyl-5,5-hexanedione-2,4; méthyl-6-heptanedione-2,4; diméthyl-2,2-nonanedione-3,5; diméthyl-2,6 heptanedione-3,5; 2-acétylcyclohexanone (*Cy-acac*); 2,2,6,6-  
10 tétraméthyl-3,5-heptanedione (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (*F-acac*); benzoylacéto-  
né; dibenzoyl-méthane; 3-méthyl-2,4-pentadione; 3-acétyl-pentane-2-one; 3-acétyl-2-  
hexanone; 3-acétyl-2-heptanone; 3-acétyl-5-méthyl-2-hexanone; stéaroylbzoylméthane; octanoylbzoylméthane; 4-t-butyl-4'-méthoxy-dibzoylméthane; 4,4'-diméthoxy-dibzoylméthane et  
15 4,4'-di-tert-butyl-dibzoylméthane.

15 Selon une autre disposition préférée de réalisation de l'invention, le ligand  $\beta$ -dicarbonylato L<sup>1</sup> est un anion  $\beta$ -cétoestérato choisi parmi le groupe constitué par les anions dérivés des composés suivants: les esters méthylique, éthylique, n-propylique, isopropylique, n-butylique, sec-butylique, isobutylique, tertibutylique, isopentylique, n-hexylique, n-octylique, méthyl-1 heptylique, n-nonylique, n-décylique et n-dodécylique de  
20 l'acide acétylacétique ou ceux décrit dans la demande de brevet FR-A-1435882.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs du complexe métallique A selon l'invention, il importe de préciser que L<sup>2</sup> et L<sup>4</sup> sont des ligands anioniques qui peuvent être sélectionnés dans le groupe constitué par les anions: fluoro (F<sup>-</sup>), chloro (Cl<sup>-</sup>), triiodo ( $\pi$ ) (I<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, difluorochlorato(r) [ClF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,  
25 hexafluoroiodato(r) [IF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, oxochlorato(r) (ClO)<sup>-</sup>, dioxochlorato(l ") (ClO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, trioxochlorato( $\pi$ ) (ClO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, tétraoxochlorato(r) (ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, hydroxo (OH)<sup>-</sup>, mercapto (SH)<sup>-</sup>, sélano (SeH)<sup>-</sup>, hyperoxo (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, ozonido (O<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, hydroxo (OH)<sup>-</sup>, hydrodisulfuro (HS<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, méthoxo (CH<sub>3</sub>O)<sup>-</sup>, éthoxo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>-</sup>, propoxydo (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sup>-</sup>, méthylthio (CH<sub>3</sub>S)<sup>-</sup>, éthanethiolato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)<sup>-</sup>, 2-chloroéthanolato (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClO)<sup>-</sup>, phénoxydo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>-</sup>, phénylthio (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sup>-</sup>, 4-nitrophénolato [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)O]<sup>-</sup>, formato (HCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, acétato (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, propionato (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, azoturo (N<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, cyano (CN)<sup>-</sup>, cyanato (NCO)<sup>-</sup>, thiocyanato (NCS)<sup>-</sup>, séléno-cyanato (NCSe)<sup>-</sup>,  
30 amido (NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, phosphino (PH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, chloroazanuro (ClHN)<sup>-</sup>, dichloroazanuro (Cl<sub>2</sub>N)<sup>-</sup>, [méthanaminato(l ") (CH<sub>3</sub>NH)<sup>-</sup>, diazénuro (HN=N)<sup>-</sup>, diazanuro (H<sub>2</sub>N-NH)<sup>-</sup>, diphosphénuro (HP=P)<sup>-</sup>, phosphonito (H<sub>2</sub>PO)<sup>-</sup>, phosphinato (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, carboxylato, énolato, les amidures, alkylato et arylato.

35 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, L<sup>2</sup> et L<sup>4</sup> sont des ligands anioniques sélectionnés dans le groupe constitué par les anions: acétate, oxalate, propionate, butyrate, isobutyrate, diéthylacétate, benzoate, 2-éthylhexanoate, stéarate, méthoxyde, éthoxyde, isopropoxyde, tert-butoxyde, tert-pentoxyde, 8-hydroxyquomolmate, naph-ténate, tropolonate et l'anion oxo O<sup>2-</sup>.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes des complexes ou sels métalliques A selon l'invention tels que décrits ci-dessus.

5

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes des composés choisis parmi le groupe constitué par les complexes ou sels métalliques de formules suivantes

- (12):  $[Ce(t-Bu-acac)_3]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,
- (13):  $[Ce(acac)_3]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,
- (14):  $[Ce(EAA)_3]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (15):  $[Mo(O_2)(t-Bu-acac)_2]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,
- (16):  $[Mo(O_2)(Cy-acac)_2]$  avec  $Cy-acac$  = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclohexanone,
- (17):  $[Mo(O_2)(acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,
- (18):  $[Mo(O_2)(Cp-acac)_2]$  avec  $Cp-acac$  = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclopentanone,
- (19):  $[Mn(acac)_3]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,
- (20):  $[Fe(t-Bu-acac)_3]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,
- (21):  $[Fe(EAA)_3]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (22):  $[Fe(iPr-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isopropyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate,
- (23):  $[Fe(iBu-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isobutyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,
- (24):  $[Fe(tBu-AA)_3]$  avec  $tPr-AA$  = l'anion tertiobutyle acétoacétate ou l'anion énolate du tertiobutyle acétoacétate,
- (25):  $[Fe(EAA)_2(2-éthylhexanoato)]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (26):  $[Fe(EAA)(2-éthylhexanoato)_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (31):  $[Bi(hfacac)_3]$  avec  $hfacac$  = l'anion 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanedionato,
- (32):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétate})_2(2,2\text{-diméthylbutyrato})]$ ,
- (33):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétate})(2,2\text{-diméthylbutyrato})_2]$ , et
- (35):  $[Fe(\text{trifluoroacac})_3]$

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour objet les nouveaux composés de formules suivantes:

(14):  $[Ce (EAA)_3]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate,

(16):  $[Mo (O_2) (Cy-acac)_2]$  avec  $Cy-acac$  = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énoate de la 2-acétylcyclohexanone,

(18):  $[Mo (O_2) (Cp-OCaC)_2]$  avec  $Cp-acac$  = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énoate de la 2-acétylcyclopentanone,

(22):  $[Fe QPr-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'isopropyle acétoacétate,

(23):  $[Fe (iBu-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'isobutyle acétoacétate,

(25):  $[Fe (EAA)_2 (2-éthylhexanoato)]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate,

(26):  $[Fe (EAA) (2-éthylhexanoato)_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate,

(32):  $[Fe (isopropyle acétoacétato)_2 (2,2-diméthylbutyrato)]$ , et

(33):  $[Fe (isopropyle acétoacétato) (2,2-diméthylbutyrato)_2]$ .

La quantité du catalyseur de polycondensation selon l'invention (complexe ou sel métallique A) est comprise entre 0,1 et 10 % en poids de la masse totale, de préférence entre 0,5 et 5 %, que ce soit une préparation mono ou bicomposant.

#### Description de la base silicone B :

Les bases silicone utilisées dans la présente invention réticulant et durcissant par des réactions de polycondensation sont bien connues. Ces bases sont décrites en détail en particulier dans de nombreux brevets et elles sont disponibles dans le commerce.

Ces bases silicones peuvent être mono-composantes, c'est-à-dire conditionnées en un seul emballage, et stables au stockage en l'absence d'humidité, durcissables en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par de l'eau générée au sein de la base lors de son emploi.

En dehors des bases mono-composantes peuvent être utilisées des bases bi-composantes, c'est-à-dire conditionnées en deux emballages, qui durcissent dès l'incorporation du catalyseur de polycondensation selon l'invention. Elles sont conditionnées après incorporation du catalyseur en deux fractions séparées, l'une des fractions pouvant ne renfermer par exemple que le catalyseur selon l'invention ou un mélange avec l'agent réticulant.

La base silicone B utilisée pour réaliser la composition selon l'invention peut comprendre:

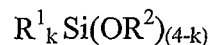
- au moins une huile polyorganosiloxane C susceptible de réticuler par polycondensation en un élastomère;
- éventuellement au moins un agent de réticulation D;
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence E; et
- 5 - éventuellement au moins une charge minérale siliceuse, organique et/ou non siliceuse F.

L'huile polyorganosiloxane C est de préférence un polymère  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiorganosiloxane, de viscosité comprise entre 50 et 5 000 000 mPa.s à 25°C et l'agent de réticulation D est de préférence un composé organosilicié portant plus de deux groupes hydrolysables liés aux atomes de silicium par molécule.

10 L'huile polyorganosiloxane C peut également être fonctionnalisée au niveau de ses extrémités par des radicaux hydrolysables obtenu par condensation d'un précurseur porteur de fonctions hydroxyles avec un silane réticulant porteur de radicaux hydrolysables.

Comme agent de réticulation (D) on peut citer :

- 15 - les silanes de formule générale suivante :

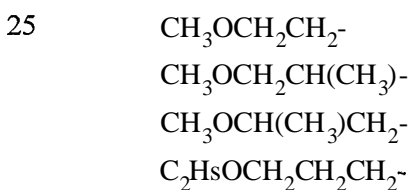


dans laquelle les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, éthyl-2 hexyle, des radicaux oxyalkylènes en  $C_3-C_6$ , le symbole  $R^1$  représente un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou

20 insaturé, linéaire ou ramifié, un groupe carbocyclique, saturé ou insaturé et/ou aromatique, monocyclique ou polycyclique et k est égal à 0, 1 ou 2 ; et

- les produits d'hydrolyse partielle de ce silane.

Comme exemple de radicaux alcoxyalkylène en  $C_3-C_6$  on peut citer les radicaux suivants :



30 Le symbole  $R^1$  représente un radical hydrocarboné en  $C_i-C_{i_0}$  englobant:

- les radicaux alkyles en  $C_i-C_{i_0}$  tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle,
- les radicaux vinyle, allyle, et
- les radicaux cycloalkyles ce  $C_5-C_8$  tels que les radicaux phényle, tolyle et xylyle.

35 Les agents de réticulation D sont des produits accessibles sur le marché des silicones ; de plus leur emploi dans les compositions durcissant dès la température ambiante est connu ; il figure notamment dans

les brevets français FR-A-I 126 411, FR-A-I 179 969, FR-A-I 189 216, FR-A-I 198 749, FR-A-I 248 826, FR-A-I 314 649, FR-A-I 423 477, FR-A-I 432 799 et FR-A-2 067 636.

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

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

- 10
- le propyltriméthoxysilane,
  - le méthyltriméthoxysilane,
  - l'éthyltriméthoxysilane,
  - le vinyltriéthoxysilane,
  - le méthyltriéthoxysilane,

15

  - le vinyltriéthoxysilane,
  - le propyltriéthoxysilane,
  - le tétraéthoxysilane,
  - le tétrapropoxysilane,
  - le 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane,

20

  - le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, et
  - le tétraisopropoxysilane,

ou encore:  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ;  $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$

25  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$  ;  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$  ;  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ;

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

30

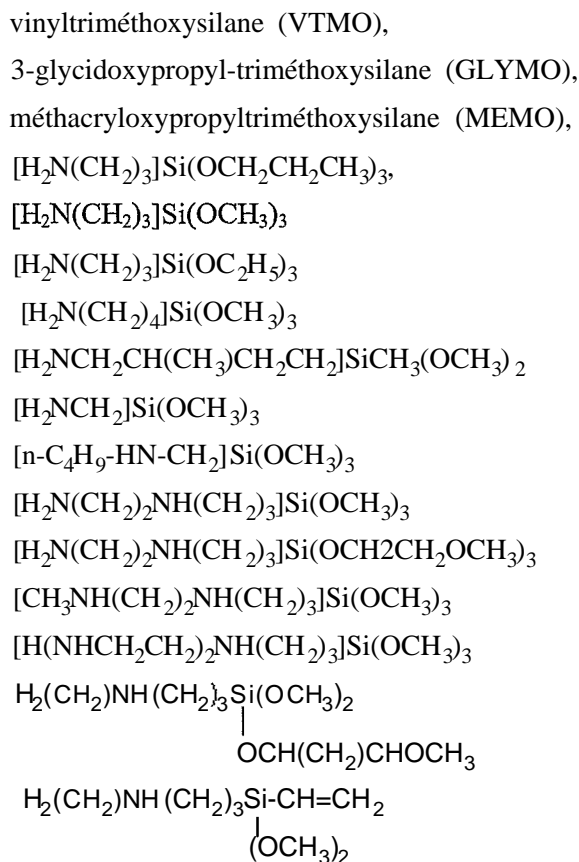
On utilise généralement de 0,1 à 60 parties en poids d'agent de réticulation D pour 100 parties en poids de polyorganosiloxane C susceptible de réticuler par polycondensation en un élastomère.

Ainsi la composition selon l'invention peut comprendre au moins un promoteur d'adhérence E tel que par exemple les composés organosiliciques portant à la fois :

35

- (1) un ou des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium, et
- (2) un ou des groupes organiques substitués par des radicaux comprenant un atome d'azote ou choisis dans le groupe des radicaux (méth)acrylate, époxy, et alcényle, et plus

préférentiellement encore dans le groupe constitué par les composés suivants pris seul ou en mélange:



ou des oligomères polyorganosiloxaniques contenant de tels groupes organiques à une teneur supérieure à 20%.

Pour les bases mono- et bi-composantes, on utilise comme charges minérales F des produits très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1  $\mu m$ . Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 mVg. Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1  $\mu m$ . Comme exemples de telles charges, on peut citer 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, le sulfate de baryum, les microbilles de verre; leur surface spécifique est généralement inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g.

Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface 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 diorganocyclopolysilazanes (brevets français FR-A-I 126 884, FR-A-I 136 885, FR-A-I 236 505, brevet anglais GB-A-I 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des

cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques. Les charges peuvent être constituées d'un mélange de plusieurs types de charges de granulométrie différente; ainsi par exemple, elles peuvent être constituées de 30 à 70 % de silices finement divisées de surface spécifique BET supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g et de 70 à 30 % de silices plus grossièrement divisées de surface spécifique inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g.

5

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.

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. Par exemple on peut utiliser les cocktails d'oxyde décrits dans la demande internationale WO 98/29488. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogènes, 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.

10

15

20

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

La base silicone utilisée pour réaliser la composition selon l'invention peut comprendre:

25

- 100 parties d'huile polyorganosiloxane C susceptible de réticuler par polycondensation en un élastomère ;
- 0 à 20 parties d'un agent de réticulation D;
- 0 à 20 parties d'un promoteur d'adhérence E; et
- 0 à 50 parties de charge F.

30

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

35

Ces polymères polyorganosiloxanes linéaires non réactif (G) sont bien connus; ils comprennent plus spécialement: des polymères  $\alpha,\omega$ -bis(triorganosiloxy)diorganopolysiloxanes de viscosités d'au moins 10 mPa.s à 25°C, formés essentiellement de motifs diorganosiloxy et d'au plus 1 % de motifs monoorganosiloxy et/ou siloxy, les radicaux organiques liés aux atomes de silicium étant choisis parmi les radicaux méthyle, vinyle et phényle, 60 % au moins de ces radicaux organiques étant des radicaux méthyle et 10 % au plus étant des radicaux vinyle. La viscosité de ces polymères peut atteindre plusieurs dizaines de



millions de mPa.s à 25<sup>0</sup>C; ils comprennent donc des huiles d'aspect fluide à visqueux et des gommages molles à dures. Ils sont préparés selon les techniques usuelles décrites plus précisément dans les brevets français FR-A-978 058, FR-A-I 025 150, FR-A-I 108 764, FR-A-I 370 884. On utilise de préférence les huiles  $\alpha,\omega$ -bis(triméthylsiloxyle) diméthylpolysiloxanes de viscosité allant de 10 mPa.s à 1 000 mPa.s à 25°C. Ces polymères qui jouent le rôle de plastifiants peuvent être introduits à raison d'au plus 70 parties, de préférence de 5 à 20 parties, pour 100 parties de d'huile polyorganosiloxane C susceptible de réticuler par polycondensation.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre avantageusement comprendre au moins une résine silicone (H). Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R'''_3SiO_{y_2}$  (motif M),  $R'''_2SiO_{2/2}$  (motif D),  $R'''SiO_{3/2}$  (motif T) et  $SiO_{4/2}$  (motif Q). Les radicaux  $R'''$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, les radicaux vinyle, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. De préférence, les radicaux alkyles présentent de 1 à 6 atomes de carbone inclus. Plus particulièrement, on peut citer comme radicaux R alkyle, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertio-butyle et n-hexyle. Ces résines sont de préférence hydroxylées et ont dans ce cas une teneur pondérale en groupe hydroxyle comprise entre 5 et 500 meq/100 g.

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

Pour fabriquer les compositions conformes à l'invention, il est nécessaire dans le cas des compositions mono-composantes d'utiliser un appareillage qui permette de mélanger intimement à l'abri de l'humidité, avec et sans apport de chaleur, les divers constituants fondamentaux auxquels sont éventuellement ajoutés les adjuvants et additifs précités. Tous ces ingrédients peuvent être chargés dans l'appareillage selon un ordre quelconque d'introduction. Ainsi il est possible de mélanger tout d'abord les huiles organopolysiloxanes C et les charges F et d'ajouter ensuite à l'empâtage obtenu les réticulants D, les composés E et le catalyseur selon l'invention. Il est également possible de mélanger les huiles C, les réticulants D, les composés E et les charges F et d'ajouter ultérieurement le catalyseur selon l'invention. Au cours de ces opérations, les mélanges peuvent être chauffés à une température comprise dans l'intervalle 50-180°C sous la pression atmosphérique ou sous une pression réduite afin de favoriser le départ de matières volatiles.

Les compositions mono-composantes, conformes à l'invention, utilisées telles quelles, c'est-à-dire non diluées, ou sous forme de dispersions dans des diluants, sont stables au stockage en l'absence d'eau et durcissent dès les basses températures (après départ des solvants dans le cas des dispersions) en présence d'eau pour former des élastomères.

Après le dépôt des compositions telles quelles, sur des substrats solides, en atmosphère humide, on constate qu'un processus de durcissement en élastomères se met en œuvre, il s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse déposée. Une peau se forme d'abord en surface puis la réticulation se poursuit en profondeur. La formation complète de la peau, qui se traduit par un toucher non collant de la surface, demande une période de temps de quelques minutes; cette période dépendant du taux d'humidité relative de l'atmosphère entourant les compositions et de la faculté de réticulation de celles-ci.

Par ailleurs le durcissement en profondeur des couches déposées, qui doit être suffisant pour permettre le démoulage et la manipulation des élastomères formés, nécessite une période de temps plus longue. En effet, cette période dépend non seulement des facteurs cités ci-dessus pour la formation du toucher non collant mais aussi de l'épaisseur des couches déposées, laquelle épaisseur s'échelonne généralement entre 0,5 mm et plusieurs centimètres. Les compositions mono-composantes peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage des matériaux les plus divers (métaux, matières plastiques, caoutchoucs naturels et synthétiques, bois, carton, faïence, brique, céramique, verre, pierre, béton, éléments de maçonnerie), l'isolation de conducteurs électriques, l'enrobage de circuits électroniques, la préparation de moules servant à la fabrication d'objets en résines ou mousses synthétiques.

La fabrication des compositions bi-composantes conformes à l'invention s'effectue également par mélange des divers constituants dans des appareils appropriés. Pour obtenir des compositions homogènes, il est préférable de mélanger tout d'abord les polymères A avec les charges C ; l'ensemble peut être chauffé au moins 30 minutes à une température supérieure à 80°C, de manière à parfaire le mouillage des charges par les huiles. Au mélange obtenu, porté de préférence à une température inférieure à 80°C, par exemple de l'ordre de la température ambiante, peuvent être ajoutés les autres constituants, c'est-à-dire les agents réticulants, le catalyseur et éventuellement des additifs et adjuvants divers et même de l'eau.

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

Ainsi, un autre objet de l'invention consiste en un système bicomposant précurseur de la composition organopolysiloxanique selon l'invention et telle que définie ci-dessus et vulcanisable en élastomère silicone par des réactions de polycondensation et caractérisé en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2

distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition, et en ce que l'une de ces parties comprend le complexe ou sel métallique A selon l'invention et tel que défini ci-dessus comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes et l'agent de réticulation D alors que l'autre partie est exempte des espèces précitées et comprend:

- 5           - pour 100 parties en poids de l'huile (ou des huiles) polyorganosiloxane(s) C susceptible(s) de réticuler par polycondensation en un élastomère,  
          - de 0.001 à 10 partie(s) en poids d'eau.

10           Un autre objet de l'invention consiste aussi en une composition polyorganosiloxanique monocomposant stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable présentant des extrémités fonctionnalisées de type alcoxy, oxime, acyle et /ou énoxy, de préférence alcoxy,  
          - une charge, et  
15           - un catalyseur de la réaction de polycondensation qui est le complexe métallique A selon l'invention et tel que défini ci-dessus.

Des bases mono-composantes sont décrites en détail par exemple dans les brevets EP 141 685, EP 147 323, EP 102 268, EP 21 859, FR 2 121 289 et FR 2 121 631, cités en référence.

20           A ces bases mono-composantes peuvent être ajoutés des promoteurs d'adhérence E choisis par exemple parmi les composés organosiliciés portant à la fois, d'une part, des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux amino, uréido, isocyanate, époxy, alkènyle, isocyanurate, hydentoile, guanidino et mercaptoester et, d'autre part des groupes hydrolysables, en général  
25           des groupes alcoxy liés aux atomes de silicium. Des exemples de tels agents d'adhérence sont décrits dans les brevets américains US 3 517 001, US 4 115 356, US 4 180 642, US 4 273 698, US 4 356 116 et dans les brevets européens EP 31 996 et EP 74 001.

30           Des bases bi-composantes sont décrites en détail par exemple dans les brevets EP 118 325, EP 117 772, EP 10 478, EP 50 358, EP 184 966, US 3 801 572 et US 3 888 815, cités comme référence.

          Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation d'un complexe ou sel métallique A selon l'invention et tel que défini ci-dessus comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes

35           Le dernier objet selon l'invention consiste en un élastomère obtenu par réticulation et durcissement du système bi-composant selon l'invention et tel que décrit ci-dessus, ou de la composition selon l'invention et telle que décrite ci-dessus.

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

5

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1 : Synthèse des catalyseurs

10 Synthèse du catalyseur (14): [Ce (EAA)<sub>3</sub>] avec EAA ≈ l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate - [Ce (éthyle acétoacétato)<sub>3</sub>]

A une solution hydroéthanolique (20 ml EtOH, 10 ml eau) de 12 mmol de trichlorure de cérium (3 g) sont ajoutés 68 mmol d'éthyle acétoacétate (8.88 g), puis après 10 min est ajoutée à la solution incolore obtenue une solution aqueuse d'ammoniaque à 28 % poids (4.1 g). Après 40 min de forte agitation, le solide blanc formé est filtré pour donner après séchage à 50°C sous 3 mbar le produit attendu (3 g) contenant un peu d'hydroxyde de cérium.

15

Teneur en Ce calculée= 26.6 %, teneur en Ce dosée (ICP) := 34.5 %

Analyse IR (nm) : 2979, 1611, 1505, 1239, 1161, 960.

Synthèse des catalyseurs (16) et (18):

20 (16): [Mo (O<sub>2</sub>) (Cy-acac)<sub>2</sub>] avec Cy-acac = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énoate de la 2-acétylcyclohexanone - MoO<sub>2</sub>(2-acétylcyclohexanonato)<sub>2</sub>,

(18): [Mo (O<sub>2</sub>) (Cp-acac)<sub>2</sub>] avec Cp-acac = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énoate de la 2-acétylcyclopentanone

25 A une solution de 30 mmol de molybdate de sodium hydraté (7.26 g) dans 50 ml d'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique 5N à pH 1 (10 ml) sous forte agitation, sont ajoutées sur 5 min 75 mmol de β-dicéto (2-acétylcyclopentanone : 9.46 g, 2-acétylcyclohexanone : 10.51 g). La solution passe du jaune au vert. L'agitation est poursuivie 5h à température ambiante et le précipité formé est filtré puis lavé par de l'eau. Après séchage à 70°C sous 3 mbar sont obtenus respectivement 10.51 g de (16) sous forme d'un solide vert (rendement= 87 %) et 10.7 g de (18) sous forme d'un solide jaune vif (rendement 94 %).

30

Analyses	Teneur Mo calculée (%)	Teneur Mo dosée par ICP (%)	Pics Infra-Rouge (nm)
(16): [MoO <sub>2</sub> (2-acétylcyclohexanonato) <sub>2</sub> ]	23.61	23.93	2857, 1602, 1470, 1222, 927, 900
(18): [MoO <sub>2</sub> (2-acétylcyclopentanonato) <sub>2</sub> ]	25.37	24.77	2853, 1611, 1486, 1232, 932, 904

Synthèse des catalyseurs (22) et (23):

(22) :  $[\text{Fe } QPr-AA]_3$  avec *iPr-AA* = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate -  $[\text{Fe (isopropyle acétoacétato)}^{\wedge}]$  ; et

(23):  $[\text{Fe } Wu-AA]_3$  avec *iPr-AA* = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate -  $[\text{Fe (isobutyle acétoacétato)}^{\wedge}]$

5 Une solution de 112 mmol de méthylate de sodium (6 g) dans 100 ml d'éthanol est concentrée de 20 % par distillation, puis 112.5 mmol du  $\beta$ -cétoester (16.2 g d'isopropyle acétoacétate ou 17.8 g d'isobutyle acétoacétate) sont ajoutés et la solution obtenue est chauffée à 80°C pendant 1h pour donner une solution limpide jaune à orange. Une solution de 37.1 mmol de chlorure de fer anhydre (6 g) dans 20 ml d'éthanol est  
10 ajoutée à 80°C pendant 30 min, puis le mélange est chauffé à 80°C pendant 3h, refroidie, filtrée si nécessaire, concentrée à sec, le résidu est repris par 100 ml de diisopropyléther, et le mélange hétérogène est filtré sur célite. Après évaporation à sec est obtenue une huile rouge très foncée, moyennement visqueuse dans le cas de (22) et se solidifiant dans le cas de (23), respectivement 15.9 g (rendement 88.5 %) et 15.8 g (rendement 80.6 %).

15

Analyses	Teneur Fe calculée (%)	Teneur Fe dosée par ICP (%)	Pics Infra-Rouge (nm)
<b>(22):</b> $[\text{Fe (isopropyle acétoacétato)}_3]$	11.51	12.65	2979, 1591, 1506, 1258, 1169
<b>(23):</b> $[\text{Fe (isobutyle acétoacétato)}_3]$	10.59	12.25	Non mesuré

Synthèse des catalyseurs mixtes (25) et (26) :

(25):  $[\text{Fe } (EAA)_2(2\text{-éthylhexanoato})]$  avec *EAA* = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate -  $[\text{Fe (éthyle acétoacétato)}_2(2\text{-éthylhexanoato})]$ ; et

(26):  $[\text{Fe } (EAA)(2\text{-éthylhexanoato})_2]$  avec *EAA* = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate -  $[\text{Fe (éthyle acétoacétato)}(2\text{-éthylhexanoato})_2]$ .

25 Une solution de 12.5 mmol de 2-éthylhexanoate de fer et de 1 ou 2 équivalents d'éthyle acétoacétate dans l'heptane (30 ml) est chauffée au reflux pendant 16 h. Après refroidissement, la solution organique rouge est lavée par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate à 10°C, puis par de l'eau, puis séchée et évaporée à sec. Les 2 complexes sont obtenus sous forme de solides plus ou moins pâteux.

Analyses	Teneur Fe calculée (%)	Teneur Fe dosée par ICP (%)	Pics Infra-Rouge (nm)
<b>(25):</b> $[\text{Fe}(EAA)_2(2\text{-éthylhexanoato})]$	12.10	Non mesurée	2957, 2931, 1557, 1418, 1264
<b>(26):</b> $[\text{Fe}(EAA)(2\text{-éthylhexanoato})_2]$	11.85	15.35	2958, 2932, 1556, 1419, 1264

Synthèse des catalyseurs (32) et (33):

(32): [Fe (isopropyle acétoacétato)<sub>2</sub> (2,2-diméthylbutyrato)]

(33): [Fe (isopropyle acétoacétato) (2,2-diméthylbutyrato)<sub>2</sub>]

5 Une solution de 15 mmol de 2,2-diméthylbutyrate de fer et de 1 ou 2 équivalents d'éthyle acétoacétate dans l'heptane (35 ml) est chauffée au reflux pendant 16 h. Après refroidissement, la solution organique rouge est lavée par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate à 10°C, puis par de l'eau, puis séchée et évaporée à sec. Les 2 complexes sont obtenus sous forme de solides plus ou moins pâteux.

Analyses	Teneur Fe calculée (%)	Teneur Fe dosée par ICP (%)	Pics Infra-Rouge (nm)
(32): Fe(iPrAA) <sub>2</sub> (2,2-diméthylbutyrato)	12.21	Non mesuré	2966, 2925, 1547, 1514, 1414, 1264
(33): Fe(iPrAA)(2,2-diméthylbutyrato) <sub>2</sub>	13.01	11.3	2966, 2925, 1546, 1514, 1413, 1265

10

### EXEMPLE 2 : Test initial

Afin de mettre en évidence l'activité catalytique de nouvelles espèces, deux tests simples ont été mis au point.

15 Dans les 2 tests, on procède de la façon suivante :

- L'huile fonctionnalisée ou non, puis le catalyseur, puis le réticulant dans le cas du RTV2, puis éventuellement l'eau sont placés successivement dans un petit récipient cylindrique ouvert muni d'un barreau magnétique, et l'agitation est fixée à 300 tours/min. On mesure le temps de l'arrêt de l'agitation qui correspond à une viscosité de 1000 cP (ou mPa) environ, puis le temps où l'huile ne coule plus, le temps de formation d'une peau non collante et le temps de réticulation à cœur. L'activité de nouveaux catalyseurs est comparée à celle du dilaurate de tétra butyldistannoxane ou Tegokat 225 l'un des plus rapides catalyseurs de type dialkylétain (1.24 mmol en équivalent Sn).

20

### 25 Test dit RTV2 :

L'espèce à tester est mise en contact avec une huile polydiméthylsiloxanique α,ω-dihydroxylée courte (½ équivalent par rapport à la teneur en OH, viscosité de 100 mPa.s, huile 48VI 00) puis un réticulant, le silicate d'éthyle est ajouté (1 équivalent /OH), ou le même volume de silicate d'éthyle dit « avancé », c'est-à-dire un mélange d'éthoxypolysiloxanes (dans ce cas > léq/OH).

30

Les quantités utilisées dans les exemples ci-dessous sauf mention sont les suivantes :

- 4.48 g d'huile 48V100 à 0.553 mmol OH/g (viscosité 100 cP ou mPa)
- 1.24 mmol d'espèce à tester (1/2 éq./OH)
- 0.52 g de silicate d'éthyle (1 éq./OH) ou le même volume de silicate « avancé » que le silicate d'éthyle (= 0.82 g)

5

**Test dit RTVI :**

10 La même huile utilisée précédemment est fonctionnalisée préalablement par le vinyltriméthoxysilane (VTMO) ; l'espèce à tester est mise en contact avec cette huile dans les mêmes conditions que précédemment, puis 2 équivalents d'eau sont ajoutés (2 éq./OH initiaux).

Les quantités utilisées dans les exemples ci-dessous sauf mention sont les suivantes :

- 15 - 4.77 g d'huile 48V1 00 fonctionnalisée VTMO,
- 1.24 mmol d'espèce à tester (1/2 éq./OH)
- 90 µl d'eau (ajoutés après 1 min d'agitation =  $t_0$ ).

Les résultats du test RTVI sont indiqués dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I: Tests RTV1

	Métal	Catalyseur	Temps arrêt agitation (h:min)	Temps fin coulabilité (h:min)	Temps touché non collant (h:min)	Temps réticulation (h:min)	Dur/souple après 24h
<b>Comparatif</b>	<b>Sn</b>	Tegokat225	00:19	00:22	00:25	00:34	dur
<b>(31)</b>	<b>Bi</b>	[Bi ( <i>hfacac</i> ) <sub>3</sub> ]	04:30	04:30	04:30	04:30	dur
<b>(12)</b>	<b>Ce</b>	[Ce ( <i>t-Bu-acac</i> ) <sub>3</sub> ]	03:00	03:30	05:00	04:00	très dur
<b>(35)</b>	<b>Fe</b>	[Fe( <i>trifluoroacac</i> ) <sub>3</sub> ]	01:05	01:29	01:50	03:00	dur
<b>(21)</b>	<b>Fe</b>	[Fe ( <i>EAA</i> ) <sub>3</sub> ]	00:19	00:23	00:30	00:40	dur
<b>(25)</b>	<b>Fe</b>	[Fe ( <i>EAA</i> ) <sub>2</sub> (2-éthylhexanoato)]	00:13	00:17	00:27	00:34	dur
<b>(26)</b>	<b>Fe</b>	[Fe( <i>EAA</i> )(2-éthylhexanoato) <sub>2</sub> ]	00:34	00:40	00:47	01:08	dur
<b>Comparatif</b>	<b>Fe</b>	[Fe (2-éthylhexanoate) <sub>3</sub> ]	Entre 7 et 24h	Entre 7 et 24h	Entre 7 et 24h	Entre 7 et 24h	dur
<b>(23)</b>	<b>Fe</b>	[Fe( <i>iBuAA</i> ) <sub>3</sub> ]	00:17	00:20	00:25	01:45	dur
<b>(22)</b>	<b>Fe</b>	[Fe( <i>iPrAA</i> ) <sub>3</sub> ]	00:42	00:48	00:55	01:30 dur	dur
<b>(17)</b>	<b>Mo</b>	[MoO <sub>2</sub> ( <i>acac</i> ) <sub>2</sub> ]	00:20	00:40	00:40	01:20	dur
<b>(15)</b>	<b>Mo</b>	[Mo (O <sub>2</sub> ) ( <i>t-Bu-acac</i> ) <sub>2</sub> ]	00:42	00:56	01:20	01:20	dur
<b>(16)</b>	<b>Mo</b>	[Mo (O <sub>2</sub> ) ( <i>Cy-acac</i> ) <sub>2</sub> ]	02:15	02:20	02:25	02:25	dur



Les résultats du test RTV2, réticulant silicate d'éthyle, sont indiqués dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II: Tests RTV2 silicate d'éthyle

	métal	catalyseur	Temps arrêt agitation (h:min)	Temps fin coulabilité (h:min)	Temps touché non collant (h:min)	Temps réticulation (h:min)	Dur/mou après 24h
<b>Comparatif</b>	<b>Sn</b>	Dibutylauratedistannoxane (Tegokat225)	00:20	00:30	00:42	00:42	dur
<b>(13)</b>	<b>Ce</b>	[Ce(acac) <sub>3</sub> ]	4h35	4h35	4h35	4h35	très dur
<b>(21)</b>	<b>Fe</b>	[Fe(EAA) <sub>3</sub> ]	01:36	01:52	01:52	02:40	dur
<b>(25)</b>	<b>Fe</b>	[Fe (EAA) <sub>2</sub> (2-éthylhexanoato)]	00:35	00:42	00:49	01:46	dur
<b>(26)</b>	<b>Fe</b>	[Fe(EAA)(2-éthylhexanoato) <sub>2</sub> ]	01:10	01:10	01:10	01:46	dur
<b>Comparatif</b>	<b>Fe</b>	[Fe(2-éthylhexanoate) <sub>3</sub> ]	>7:00	>7:00	>7:00	>7:00	<u>mou</u>
<b>(23)</b>	<b>Fe</b>	[Fe(iBu-AA) <sub>3</sub> ]	00:53	01:05	< 01:05	01:45	dur
<b>(15)</b>	<b>Mo</b>	[Mo (O <sub>2</sub> ) (t-Bu-acac) <sub>2</sub> ]	03:30	05:00	6:23		dur
<b>(17)</b>	<b>Mo</b>	[MoO <sub>2</sub> (Acac) <sub>2</sub> ]	02:20		02:40		dur
<b>(18)</b>	<b>Mo</b>	[Mo (O <sub>2</sub> ) (Cp-acac) <sub>2</sub> ]	02:30	02:45	02:45	03:30	dur
<b>(16)</b>	<b>Mo</b>	[Mo (O <sub>2</sub> ) (Cy-acac) <sub>2</sub> ]	01:30	01:30	01:30	02:10	dur

5

Les résultats du test RTV2, réticulant silicate "avancé", sont indiqués dans le tableau III ci-dessous :

Tableau IH: Tests RTV2 silicate "avancé"

	métal	catalyseur	Temps arrêt agitation (h:min)	Temps fin coulabilité (h:min)	Temps touché non collant (h:min)	Temps réticulation (h:min)	Dur/mou après 24h
(12)	Ce	[Ce ( <i>t-Bu-acac</i> ) <sub>3</sub> ]				72:00	dur
(14)	Ce	[Ce ( <i>EAA</i> ) <sub>3</sub> ]				72:00	dur
comparatif	Fe	[Fe(2-éthylhexanoate) <sub>3</sub> ]				Pas de réticulation	liquide
(21)	Fe	[Fe ( <i>EAA</i> ) <sub>3</sub> ]	03:00	03:20	03:30	04:40	dur
(15)	Mo	[Mo (O <sub>2</sub> ) ( <i>t-Bu-acac</i> ) <sub>2</sub> ]	01:40	02:00	2:16	02:30	dur
(17)	Mo	[MoO <sub>2</sub> ( <i>Acac</i> ) <sub>2</sub> ]	02:45	03:00	3:00	03:30	dur
(18)	Mo	[Mo (O <sub>2</sub> ) ( <i>Cp-acac</i> ) <sub>2</sub> ]	05:00	05:00	05:15	06:00	dur
(16)	Mo	[Mo (O <sub>2</sub> ) ( <i>Cy-acac</i> ) <sub>2</sub> ]	01:30	01:40	01:40	02:00	très dur

**Exemple 3: Test en empâtage pour RTVI et RTV2**

5 Dans un second temps, certains catalyseurs sont aussi testés dans des systèmes plus proches appelés "empâtages".

10 En **RTVI**, l'empâtage utilisé est préparé comme suit : à un mélange de 3464 g d'une huile  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée de viscosité de 20000 centipoises contenant 0.066% d'OH, et de 120 g de vinyltriméthoxysilane sous agitation est ajouté 16 g d'une solution de lithine à 2 % en poids dans le méthanol, puis après 5 min 400 g de silice de pyrogénéation AE55 sont ajoutés. Le mélange est dévolatilisé sous vide puis stocké à l'abri de l'humidité.

Pour chaque test, le catalyseur testé est mélangé à 50 g de cet empâtage, puis le potentiel catalytique est évalué de 3 façons :

- 15
- le temps de formation de peau (TFP), temps au bout duquel on observe une réticulation en surface, sur film de 2 mm,
  - la persistance d'un toucher collant à 48h,
  - la dureté (en Shore A) d'un cordon de 6 mm d'épaisseur dans de conditions réglées (23°C et 50% d'humidité relative) et sur des temps croissants (2, 3, 4,7 et 14 jours). La stabilité à haute température est

aussi évaluée par des mesures de dureté réalisées sur le cordon après 7 jours à température ambiante suivis de 7 jours à 100°C.

Différents catalyseurs selon l'invention ont été testés.

- 5 A titre comparatif, comme précédemment, ont été également testés:  
- un catalyseur à base d'étain: le dilaurate de dibutylétain (DLDBE).

Les résultats sont indiqués dans le tableau VI ci-dessous:

Tableau IV : tests en empâtages RTVI

Produit	solvant en %	%poids	TFP baton	Toucher collant à 48h	Dureté Shore A sur 6mm					
					2J	3J	4J	7J	14J	7J TA+ 7J 100°C
					> <	> <	> <	> <	> <	> <
DLDBE Comparatif	/	1	10	non	32 22			32 29		
[Fe (EAA) <sub>3</sub> ]	heptane 50%	1,3	53	oui	13 13	16 19		21 22	22 21	25 22
[Fe (EAA) <sub>3</sub> ]	pentane 50%	2,5	2	non	26 12	26 12	26 13	27 14	27 14	29 18
[Fe(iBu-AA) <sub>3</sub> ]	pentane 50%	1,8	6	non	27 13	27 13	27 14	27 14	27 15	28 18
[Fe (iPr-AA) <sub>3</sub> ]	/	2,4	4	non	31 13	31 13	31 13	31 14	33 15	33 21
[Fe (iBu-AA) <sub>3</sub> ]	pentane 50%	2,7	8	non	32 19	3 19	32 19	32 18	33 18	32 22
[Mo (O <sub>2</sub> ) (t-Bu-acac) <sub>2</sub> ]	acétone 50%	1,4	18	non	29 22	27 20	29 19	29 20	34 17	50 32

- 10 Nota : La dureté Shore est mesurée sur un cordon de 6 mm. Dans le tableau de résultats, le symbole « > » correspond aux valeurs de dureté mesurées sur la partie supérieure du cordon et le symbole « < » correspond aux valeurs de dureté mesurées sur la partie inférieure du cordon moins exposée à l'air ambiant que la partie supérieure.

15

En RTV2, les tests sont réalisés directement sur un mélange d'une huile visqueuse dihydroxylée (48V14000) et de réticulant silicate avancé (1 g pour 22.5 g d'huile) auquel on ajoute et mélange le catalyseur. Le temps de travail ou "pot-life" est d'abord mesuré (temps au delà duquel la viscosité du mélange empêche son utilisation), puis à partir d'un autre mélange, un pion de 6 mm d'épaisseur est coulé pour les mesures de dureté dans le temps (réalisées comme précédemment en dessus et en dessous).

20

A titre comparatif, comme précédemment, ont été également testés:

- un catalyseur à base d'étain: le dinéodécanoate de diméthylétain (UL28).

Les résultats sont indiqués dans le tableau V ci-dessous.

5

Tableau V

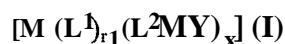
Catalyseurs	Solvant	Equivalent molaire	% poids	pot-life (min)	Dureté Shore A sur 6 mm		
					1J	4J	21J
					> <	> <	> <
UL28	non	1	1,4	15	24 19	25 25	23 23
MoO <sub>2</sub> (TMHD) <sub>2</sub>	acétone	1	0,4	36	6 0		25 25
[Fe (EAA) <sub>3</sub> ]	pentane	3	4	80	11 0	17 11	19 10
[Fe (iPr-AA) <sub>3</sub> ]	non	3	3,8	50	15 0	13 10	20 11
[Fe (iBu-AA) <sub>3</sub> ]	non	3	4,3	30	0 0	15 7	18 9

Nota : La dureté Shore est mesurée sur un pion de 6 mm. Dans le tableau de résultats, le symbole « > » correspond aux valeurs de dureté mesurées sur la partie supérieure du pion et le symbole « < » correspond aux valeurs de dureté mesurées sur la partie inférieure du pion moins exposée à l'air ambiant que la partie supérieure

10

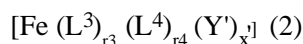
## REVENDEICATIONS

1 - Composition organopolysiloxanique, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B  
 5 apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A de formule (1), (2) ou (3) suivante:



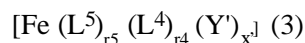
10 dans laquelle:

- $r1 \geq 1$ ,  $r2 > 0$  et  $x \geq 0$  ;
- le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cuivre, l'argent, le bore, le scandium, le cérium, l'ytterbium, le bismuth, le molybdène, le germanium et le manganèse;
- le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont  
 15 identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acacV
- le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^1$  et lorsque  $r2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents, et
- 20 - le symbole Y représente un ligand neutre et lorsque  $x \geq 2$ , les symboles Y sont identiques ou différents,



dans laquelle:

- $r3 \geq 1$  ;  $r4 > 0$  et  $x' \geq 0$  ;
- 25 - le symbole  $L^3$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -cétoestérato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^3$  et lorsque  $r4 > 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et
- le symbole Y' représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles Y' sont identiques ou  
 30 différents, et



dans laquelle:

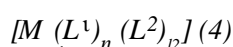
- $r5 \geq 1$  ;  $r4 > 0$  et  $x' \geq 0$  ;
- 35 - le symbole  $L^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par : 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $r5 \geq 2$ , les symboles  $L^5$  sont identiques ou différents;

- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^5$  et lorsque  $r_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et
- le symbole  $Y^1$  représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles  $Y^1$  sont identiques ou différents.

5

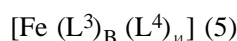
2 - Composition organopolysiloxanique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un

10 complexe métallique A de formule (4), (5) ou (6) suivante:



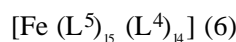
dans laquelle:

- $l_1 \geq 1$  et  $l_2 \geq 0$ ;
- 15 - le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cuivre, l'argent, le bore, le scandium, le cérium, l'ytterbium, le bismuth, le molybdène, le germanium et le manganèse;
- le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarbonylato ou l'anion énoate d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque  $l_1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate Cacac),
- 20 - le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique différent de  $L^1$  et lorsque  $l_2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents,



25 dans laquelle:

- $l_3 \geq 1$ ,  $l_4 \geq 0$  et  $l_3 + l_4 = 3$ ;
- le symbole  $L^3$  représente un ligand qui un anion  $\beta$ -cétoesterato ou l'anion énoate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $l_3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;
- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique différent de  $L^3$  et lorsque  $l_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont
- 30 identiques ou différents, et



dans laquelle:

- $l_5 \geq 1$ ;  $l_4 \geq 0$  et  $l_4 + l_5 = 3$ ;
- 35 - le symbole  $L^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par : 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $l_5 \geq 2$ , les symboles  $L^5$  sont identiques ou différents; et

- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^5$  et lorsque  $I_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents.

5 3 - Composition organopolysiloxanique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A de formule (1'), (2') ou (3') suivante:



dans laquelle:

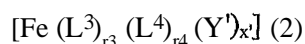
-  $r1 \geq 1, r2 \geq 0$  et  $x > 0$  ;

- le symbole M représente un métal sélectionné parmi le groupe constitué par: le cérium, le molybdène, le manganèse, et le bismuth;

15 - le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -dicarboxylé, ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acac),

- le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^1$  et lorsque  $r2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents, et

20 - le symbole Y représente un ligand neutre et lorsque  $x \geq 2$ , les symboles Y sont identiques ou différents,



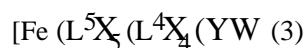
dans laquelle:

25 -  $r3 \geq 1 ; r4 > 0$  et  $x' \geq 0$  ;

- le symbole  $L^3$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -cétoestérato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -cétoester et lorsque  $r3 \geq 2$ , les symboles  $L^3$  sont identiques ou différents;

- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^3$  et lorsque  $r4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et

30 - le symbole  $Y'$  représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles  $Y'$  sont identiques ou différents, et



dans laquelle:

35 -  $r5 \geq 1 ; r4 \geq 0$  et  $x'' \geq 0$  ;

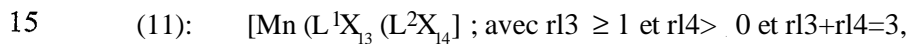
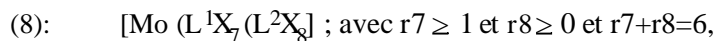
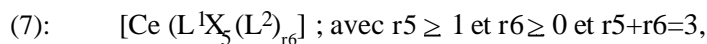
- le symbole  $L^5$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicétonato choisi parmi le groupe constitué par : 3,5-heptanedionato, 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionato et 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato et lorsque  $r5 \geq 2$ , les symboles  $L^5$  sont identiques ou différents;

- le symbole  $L^4$  représente un ligand anionique qui est différent de  $L^5$  et lorsque  $r_4 \geq 2$ , les symboles  $L^4$  sont identiques ou différents, et
- le symbole  $Y'$  représente un ligand neutre et lorsque  $x' \geq 2$ , les symboles  $Y'$  sont identiques ou différents.

5

4 - Composition organopolysiloxanique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un

10 complexe ou sel métallique A choisi parmi le groupe constitué par les complexe ou sel métallique de formules (7) (8), (10) et (11) suivantes:



dans lesquelles:

- le symbole  $L^1$  représente un ligand qui est un anion  $\beta$ -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé ou un anion acétylacétato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester et lorsque le nombre de ligand  $L^1 \geq 2$ , les symboles  $L^1$  sont identiques ou différents, avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole  $M$  représente le bismuth alors le symbole  $L^1$  n'est pas l'acétylacétonate (acac), et

20

- le symbole  $L^2$  représente un ligand anionique différent de  $L^1$  et lorsque le nombre de ligand  $L^2 \geq 2$ , les symboles  $L^2$  sont identiques ou différents.

25 5 - Composition organopolysiloxanique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part une base silicone B apte à durcir par réaction de polycondensation en un élastomère silicone et d'autre part, une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A choisi parmi le groupe constitué par les complexes suivants:

30 (12):  $[Ce (t-Bu-acac)_3]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(13):  $[Ce (acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

(14):  $[Ce (EAA)_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

35 (15):  $[Mo (O_2) (t-Bu-acac)_2]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(16):  $[Mo (Cb) (Cy-acac)_2]$  avec  $Cy-acac$  = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclohexanone,

(17):  $[Mo (O_2) (acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,



- (18):  $[\text{Mo}(\text{O}_2)(\text{Cp-acac})_2]$  avec  $\text{Cp-acac}$  = Tandon 2-acétylcyclopentanonoate ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclopentanone,
- (19):  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  avec  $\text{acac}$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,
- (20):  $[\text{Fe}(\text{t-Bu-acac})_3]$  avec  $(\text{t-Bu-acac})$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,
- (21):  $[\text{Fe}(\text{EAA})_3]$  avec  $\text{EAA}$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (22):  $[\text{Fe}(\text{iPr-AA})_3]$  avec  $\text{iPr-AA}$  = l'anion isopropyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate,
- (23):  $[\text{Fe}(\text{iBu-AA})_3]$  avec  $\text{iPr-AA}$  = l'anion isobutyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,
- (24):  $[\text{Fe}(\text{tBu-AA})_3]$  avec  $\text{tPr-AA}$  = l'anion tertio-butyle acétoacétate ou l'anion énolate du tertio-butyle acétoacétate,
- (25):  $[\text{Fe}(\text{EAA})_2(\text{2-éthylhexanoato})]$  avec  $\text{EAA}$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (26):  $[\text{Fe}(\text{EAA})(\text{2-éthylhexanoato})_2]$  avec  $\text{EAA}$  = l'anion éthyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,
- (31):  $[\text{Bi}(\text{hfacac})_3]$  avec  $\text{hfacac}$  = l'anion 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanedionato,
- (32):  $[\text{Fe}(\text{isopropyle acétoacétate})_2(\text{2,2-diméthylbutyrato})]$ ,
- (33):  $[\text{Fe}(\text{isopropyle acétoacétate})(\text{2,2-diméthylbutyrato})_2]$ , et
- (34):  $[\text{Fe}(\text{trifluoroacac})_3]$

6 - Composition organopolysiloxanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le ligand  $\beta$ -dicarbonylato  $\text{L}^1$  est un anion  $\beta$ -dicétonato dérivé d'une  $\beta$ -dicétone ou un anion  $\beta$ -cétoesterato dérivé d'un  $\beta$ -cétoester de formule suivante:



dans laquelle :

- $\text{R}^1$  représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, substitué ou non, en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  ou un aromatique substitué ou non,
- $\text{R}^2$  est un hydrogène ou un radical hydrocarboné, en général alkyle, présentant avantageusement au plus 4 atomes de carbone ;
- $\text{R}^3$  représente un radical hydrocarboné en  $\text{Q-C}_{30}$  linéaire, cyclique ou ramifié, substitué ou non, un aromatique substitué ou non, ou un radical  $-\text{OR}^4$  avec  $\text{R}^4$  qui représente un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  linéaire, cyclique ou ramifié, substitué ou non, avec
- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  peuvent être reliés pour former un cycle, et
- $\text{R}^2$  et  $\text{R}^4$  peuvent être reliés pour former un cycle, et

avec la condition supplémentaire que lorsque le symbole M représente le bore, le cuivre ou le bismuth alors le symbole L<sup>1</sup> n'est pas l'acétylacétone (acacV

- 5 7 - Composition organopolysiloxanique selon la revendication 6 caractérisé en ce que la  $\beta$ -dicétone de formule (34) est choisie parmi le groupe constitué par les  $\beta$ -dicétones: 2,4-pentanedione (*acac*); l'hexanedione-2,4; heptanedione-2,4; heptanedione-3,5; l'éthyl-3-pentanedione-2,4; méthyl-5-hexanedione-2,4; octanedione-2,4; octanedione-3,5; diméthyl-5,5-hexanedione-2,4; méthyl-6-heptanedione-2,4; diméthyl-2,2-nonanedione-3,5; diméthyl-2,6 heptanedione-3,5; 2-acétylcyclohexanone (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (*F-acac*); benzoylacétone; dibenzoyl-méthane; 3-méthyl-2,4-pentadione; 3-acétyl-pentane-2-one; 3-acétyl-2-hexanone; 3-acétyl-2-heptanone; 3-acétyl-5-méthyl-2-hexanone; stéaroylbenzoylméthane; octanoylbenzoylméthane; 4-t-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane; 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane et 4,4'-di-tert-butyl-dibenzoylméthane.
- 10
- 15
- 8 - Composition organopolysiloxanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le ligand  $\beta$ -dicarbonylato L<sup>1</sup> est un anion  $\beta$ -cétoestérato choisi parmi le groupe constitué par les anions dérivés des composés suivants: les esters méthylique, éthylique, n-propylique, isopropylique, n-butylique, sec-butylique, isobutylique, tertiobutylique, isopentylique, n-hexylique, n-octylique, méthyl-1 heptylique, n-nonylique, n-décylique et n-dodécylique de l'acide acétylacétique.
- 20
- 9 - Composition organopolysiloxanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que L<sup>2</sup> et L<sup>4</sup> sont des ligands anioniques sélectionnés dans le groupe constitué par les anions: fluoro (F<sup>-</sup>), chloro (*CT*), triiodo(l<sup>-</sup>) (I<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, difluorochlorato(r) [ClF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, hexafluoroiodato(r) [IF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, oxochlorato(l<sup>-</sup>) (ClO)<sup>-</sup>, dioxochlorato(r) (ClO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, trioxochlorato( $\pi$ ) (ClO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, tétraoxochlorato(l<sup>-</sup>) (ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, hydroxo (OH)<sup>-</sup>, mercapto (SH)<sup>-</sup>, sélénuro (SeH)<sup>-</sup>, hyperoxo (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, ozonido (O<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, hydroxo (OH<sup>-</sup>), hydrodisulfuro (HS<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, méthoxo (CH<sub>3</sub>O)<sup>-</sup>, éthoxo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>-</sup>, propoxydo (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sup>-</sup>, méthylthio (CH<sub>3</sub>S)<sup>-</sup>, éthanethiolato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)<sup>-</sup>, 2-chloroéthanolato (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClO)<sup>-</sup>, phénoxydo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>-</sup>, phénylthio (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sup>-</sup>, 4-nitrophénolato [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)O]<sup>-</sup>, formato (HCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, acétato (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, propionato (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, azoturo (N<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, cyano (CN)<sup>-</sup>, cyanato (NCO)<sup>-</sup>, thiocyanato (NCS)<sup>-</sup>, sélénocyanato (NCSe)<sup>-</sup>, amido (NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, phosphino (PH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, chloroazanuro (ClHN)<sup>-</sup>, dichloroazanuro (Cl<sub>2</sub>N)<sup>-</sup>, [méthanaminato( $\pi$ )] (CH<sub>3</sub>NH)<sup>-</sup>, diazénuro (HN=N)<sup>-</sup>, diazanuro (H<sub>2</sub>N-NH)<sup>-</sup>, diphosphénuro (HP=P)<sup>-</sup>, phosphonito (H<sub>2</sub>PO)<sup>-</sup>, phosphinato (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, carboxylato, énoato, les amidures, alkylato et arylato.
- 25
- 30
- 35

- 10 - Composition organopolysiloxanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que L<sup>2</sup> et L<sup>4</sup> sont des ligands anioniques sélectionnés dans le groupe constitué par les anions: acétate, oxalate, propionate, butyrate, isobutyrate, triméthylacétate, diéthylacétate, benzoate, 2-éthylhexanoate, stéarate, méthoxyde, éthoxyde, isopropoxyde, tert-butoxyde, tert-pentoxyde, 8-hydroxyquinolate, naphatéate, tropolonate et l'anion oxo O<sup>2-</sup>.
- 11 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend outre une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de polycondensation qui est un complexe ou sel métallique A tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et une base silicone B comprenant:
- au moins une huile polyorganosiloxane C susceptible de réticuler par polycondensation en un élastomère;
  - éventuellement au moins un agent de réticulation D;
  - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence E; et
  - éventuellement au moins une charge minérale siliceuse, organique et/ou non siliceuse F.
- 12 - Système bicomposant précurseur de la composition organopolysiloxanique telle que définie selon la revendication 11 et vulcanisable en élastomère silicone par des réactions de polycondensation et caractérisé en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition, et en ce que l'une de ces parties comprend le complexe ou sel métallique A tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes et l'agent de réticulation D alors que l'autre partie est exempte des espèces précitées et comprend:
- pour 100 parties en poids de l'huile (ou des huiles) polyorganosiloxane(s) C susceptible(s) de réticuler par polycondensation en un élastomère,
  - de 0.001 à 10 partie(s) en poids d'eau.
- 13 - Composition polyorganosiloxanique monocomposant stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend:
- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable présentant des extrémités fonctionnalisées de type alcoxy, oxime, acyle et /ou énoxy, de préférence alcoxy,
  - une charge, et
  - un catalyseur de la réaction de polycondensation qui est le complexe ou sel métallique A tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

14 - Elastomère obtenu par réticulation et durcissement du système bi-composant selon la revendication 12 ou de la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou 13.

5 15- Utilisation d'un complexe métallique A tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes.

10 16 - Utilisation comme catalyseur de la réaction de polycondensation d'organopolysiloxanes des composés de formules suivantes:

(12):  $[Ce(t-Bu-acac)_2]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(13):  $[Ce(acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

(14):  $[Ce(EAA)_3]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

15 (15):  $[Mo(O_2)(t-Bu-acac)_2]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(16):  $[Mo(O_2)(Cy-acac)_2]$  avec  $Cy-acac$  = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclohexanone,

(17):  $[Mo(O_2)(acac)_2]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

20 (18):  $[Mo(O_2)(Cp-acac)]$  avec  $Cp-acac$  = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclopentanone,

(19):  $[Mn(acac)_3]$  avec  $acac$  = l'anion 2,4-pentanedionato ou l'anion énolate de la 2,4-pentanedione,

(20):  $[Fe(t-Bu-acac)_2]$  avec  $(t-Bu-acac)$  = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

25 (21):  $[Fe(EAA)_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

(22):  $[Fe(iPr-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate,

(23):  $[Fe(tBu-AA)_3]$  avec  $iPr-AA$  = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,

30 (24):  $[Fe(XBu-AA)_3]$  avec  $tPr-AA$  = l'anion tertibutyle acétoacétato ou l'anion énolate du tertibutyle acétoacétate,

(25):  $[Fe(EAA)_2(2\text{-éthylhexanoato})]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

(26):  $[Fe(EAA)(2\text{-éthylhexanoato})_2]$  avec  $EAA$  = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

35 (31):  $[Bi(Jifacac)_2]$  avec  $hfacac$  = l'anion 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanedionato,

(32):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétato})_2(2,2\text{-diméthylbutyrato})]$ ,

(33):  $[Fe(\text{isopropyle acétoacétato})(2,2\text{-diméthylbutyrato})_2]$ , et

(35):  $[Fe(trifluoroacac)_3]$

17 - Composés de formules suivantes:

- 5 (14):  $[Ce (EAA)_3]$  avec *EAA* = Fanion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,  
 (16):  $[Mo (O_2) (Cy-acac)_2]$  avec *Cy-acac* = l'anion 2-acétylcyclohexanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclohexanone,  
 (18):  $[Mo (O_2) (Cp-acac)_2]$  avec *Cp-acac* = l'anion 2-acétylcyclopentanonato ou l'anion énolate de la 2-acétylcyclopentanone,  
 10 (22):  $[Fe QPr-AA)_3]$  avec *iPr-AA* = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate,  
 (23):  $[Fe (Wu-AA)_3]$  avec *iPr-AA* = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,  
 (25):  $[Fe (EAA)_2 (2\text{-éthylhexanoato})]$  avec *EAA* = Fanion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle  
 15 acétoacétate,  
 (26):  $[Fe (EAA) (2\text{-éthylhexanoato})_2]$  avec *EAA* = Fanion éthyle acétoacétato ou Fanion énolate de l'éthyle acétoacétate,  
 (32):  $[Fe (isopropyle acétoacétato)^ (2,2\text{-diméthylbutyrato})]$ , et  
 (33):  $[Fe (isopropyle acétoacétato) (2,2\text{-diméthylbutyrato})_2]$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
**PCT/FR2008/001769**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C07C49/92 C08G77/08 C08L83/04 C08K5/56 C08J3/24  
C07F3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)  
C07C C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
<b>X</b>	EP 0 884 351 A2 (DOW CORNING [US]) 16 December 1998 (1998-12-16) page 4, line 12 - line 17 -----	1, 3, 6-7, 11-15
<b>A</b>	US 5 994 456 A (DOW CORNING) 30 November 1999 (1999-11-30) column 9 abstract -----	1-16
<b>A</b>	WO 2005/003223 A (RHODIA CHIMIE) 13 January 2005 (2005-01-13) abstract pages 16-17 -----	1-16
<b>A</b>	US 2002/156210 A1 (LUO STEVEN [US]) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph [0022]; example 2 -----	17
	- / - -	

Further documents are listed in the continuation of Box C

See patent family annex

<p>* Spécial catégories of cited documents</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p><sup>1</sup>T<sup>1</sup> later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p><sup>1</sup>Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>-&amp;" document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 July 2009	15/07/2009

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dalet, Pierre
---	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2008/001769

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 6 365 538 B1 (SHALYAEV KIRILL VLADIMIROVICH [US] ET AL) 2 April 2002 (2002-04-02) example 1 -----	17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/001769

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0884351	A2	16-12-1998	JP 11005901 A	12-01-1999
			US 5985991 A	16-11-1999
-----				
US 5994456	A	30-11-1999	NONE	
-----				
WO 2005003223	A	13-01-2005	CN 1826375 A	30-08-2006
			EP 1641871 A1	05-04-2006
			FR 2856694 A1	31-12-2004
			JP 2007515499 T	14-06-2007
			KR 20060027358 A	27-03-2006
			US 2007191541 A1	16-08-2007
-----				
US 2002156210	A1	24-10-2002	EP 1368384 A1	10-12-2003
			ES 2309149 T3	16-12-2008
			JP 4156926 B2	24-09-2008
			JP 2004528410 T	16-09-2004
			WO 02066523 A1	29-08-2002
-----				
US 6365538	B1	02-04-2002	AT 309190 T	15-11-2005
			AU 7879900 A	07-08-2001
			DE 60023947 D1	15-12-2005
			DE 60023947 T2	27-07-2006
			EP 1255723 A1	13-11-2002
			JP 2003520836 T	08-07-2003
			WO 0155079 A1	02-08-2001
-----				



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001769

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

 INV. C07C49/92 C08G77/08 C08L83/04 C08K5/56 C08J3/24  
 C07F3/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

 Documentation minimale consultée (système de classification SUIVI des symboles de classement)  
 C07C C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal , WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	EP 0 884 351 A2 (DOW CORNING [US]) 16 décembre 1998 (1998-12-16) page 4, ligne 12 - ligne 17 -----	1, 3, 6-7, 11-15
A	US 5 994 456 A (DOW CORNING) 30 novembre 1999 (1999-11-30) colonne 9 abrégé -----	1-16
A	WO 2005/003223 A (RHODIA CHIMIE) 13 janvier 2005 (2005-01-13) abrégé pages 16-17 -----	1-16
A	US 2002/156210 A1 (LUO STEVEN [US]) 24 octobre 2002 (2002-10-24) alinéa [0022]; exemple 2 -----	17
	- / - -	

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités

'A' document définissant l'état général de la technique non considéré comme particulièrement pertinent

'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'&amp;' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juillet 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/07/2009

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dal et , Pierre

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2008/001769

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	<p>US 6 365 538 B1 (SHALYAEV KIRILL VLADIMIROVICH [US] ET AL) 2 avril 2002 (2002-04-02) exemple 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001769

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0884351	A2	16-12-1998	JP 11005901 A US 5985991 A	12-01-1999 16-11-1999
US 5994456	A	30-11-1999	AUCUN	
WO 2005003223	A	13-01-2005	CN 1826375 A EP 1641871 A1 FR 2856694 A1 JP 2007515499 T KR 20060027358 A US 2007191541 A1	30-08-2006 05-04-2006 31-12-2004 14-06-2007 27-03-2006 16-08-2007
US 2002156210	A1	24-10-2002	EP 1368384 A1 ES 2309149 T3 JP 4156926 B2 JP 2004528410 T WO 02066523 A1	10-12-2003 16-12-2008 24-09-2008 16-09-2004 29-08-2002
US 6365538	B1	02-04-2002	AT 309190 T AU 7879900 A DE 60023947 D1 DE 60023947 T2 EP 1255723 A1 JP 2003520836 T WO 0155079 A1	15-11-2005 07-08-2001 15-12-2005 27-07-2006 13-11-2002 08-07-2003 02-08-2001