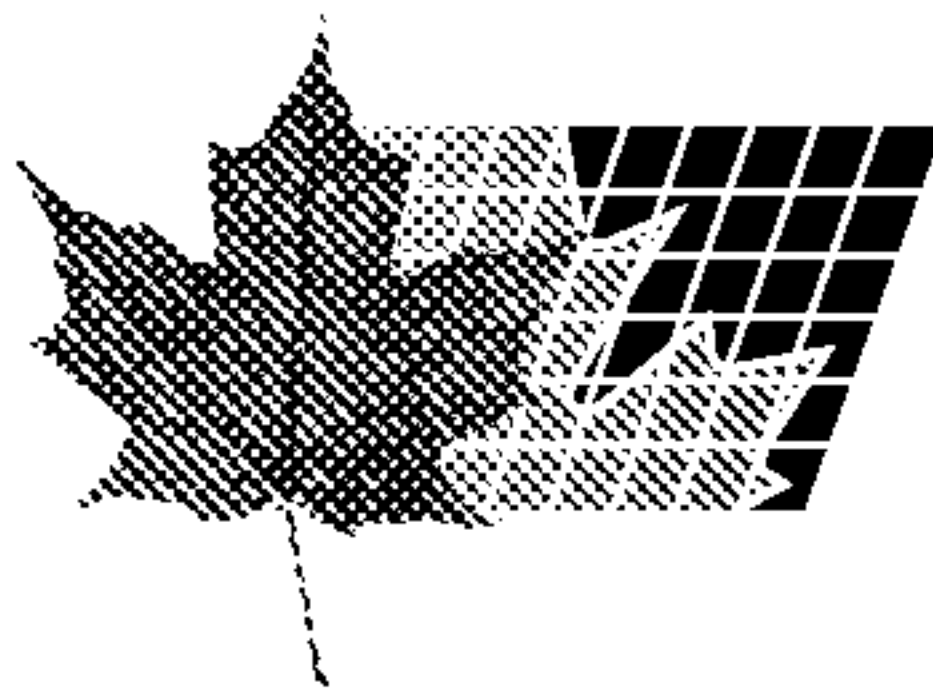




(72) FEDER, MICHEL, FR

(72) GIRAUD, YVES, FR

(72) GUIRONNET, MARCEL, FR

(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.⁶ C08J 3/03

(30) 1998/06/18 (98/07875) FR

(30) 1999/02/12 (99/01955) FR

(54) **DISPERSION SILICONE AQUEUSE, RETICULABLE EN
ELASTOMERE TRANSPARENT**

(54) **AQUEOUS SILICONE DISPERSION, CROSSLINKABLE INTO
TRANSPARENT ELASTOMER**

(57) L'invention concerne les compositions silicones durcissables par réticulation et utilisables, notamment comme mastics ou revêtements d'étanchéification et/ou d'hydrofugation et/ou de jointoiment. Ce but est atteint par l'invention qui concerne une dispersion silicone aqueuse réticulable en un élastomère transparent, du type de celles comprenant: (i) une phase silicone O_s d'indice de réfraction n_s et comprenant: au moins un polyorganosiloxane (POS) A réticulable éventuellement au moins un promoteur d'adhérence B silicié, éventuellement au moins un réticulant D, avec la condition selon laquelle au moins l'un des constituants A, B, D de O_s est porteur d'au moins trois fonctions de réticulation par molécule, et éventuellement au moins un solvant S_a du POS A silicone(s), (ii) une phase hydrophile O_H non-silicone, d'indice de réfraction n_H et comprenant au moins une charge CH, un tensioactif TA et, éventuellement, au moins un catalyseur et/ou au moins un promoteur d'adhérence B' hydrosoluble, (iii) et de l'eau, caractérisée en ce que: $|n_s - n_H| \leq 0,05$ de préférence, $|n_s - n_H| \leq 0,04$. L'invention vise, également, le procédé de préparation de cette dispersion, ainsi que les mastics ou autres matériaux ou revêtements d'étanchéification/hydrofugation comprenant cette dispersion.

(57) The invention concerns silicone compositions capable of being hardened by cross-linking and used, in particular as sealant or waterproofing and/or fireproofing and/or jointing coats. In particular, the invention concerns an aqueous silicone dispersion crosslinkable into a transparent elastomer, comprising: (i) a silicone phase O_s with refractive index n_s and comprising: at least one crosslinkable polyorganosiloxane (POS) A; optionally at least a silicon-containing adhesion promoter B; optionally at least a crosslinking agent D; provided that at least one of the constituents A, B, D of O bears at least three functions of molecular crosslinking; and optionally at least one solvent S_a of the POS A silicone(s); (ii) a non-silicon hydrophilic phase O_H , with refractive index n_H and comprising at least a CH filler, a surfactant TA and, optionally, at least a catalyst and/or at least a water-soluble adhesion promoter B'; (iii) and water. The invention is characterised in that: $|n_s - n_H| \leq 0.05$ preferably, $|n_s - n_H| \leq 0.04$. The invention also concerns the method for preparing said dispersion, and the sealant or other materials or waterproofing/fireproofing coats comprising said dispersion.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 3/03	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/65973 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1999 (23.12.99)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: **PCT/FR99/01435**(22) Date de dépôt international: **15 juin 1999 (15.06.99)**

(30) Données relatives à la priorité:

98/07875	18 juin 1998 (18.06.98)	FR
99/01955	12 février 1999 (12.02.99)	FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): **FEDER, Michel [FR/FR]; 68, rue Anatole France, F-69100 Villeurbanne (FR). GIRAUD, Yves [FR/FR]; 11, rue du Brulet, F-69110 Sainte Foy lès Lyon (FR). GUIRONNET, Marcel [FR/FR]; 37, boulevard Kennedy, F-69600 Oullins (FR).**(74) Mandataire: **TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).**

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée*Avec rapport de recherche internationale.*(54) Title: **AQUEOUS SILICONE DISPERSION, CROSSLINKABLE INTO TRANSPARENT ELASTOMER**(54) Titre: **DISPERSION SILICONE AQUEUSE, RETICULABLE EN ELASTOMERE TRANSPARENT**

(57) Abstract

The invention concerns silicone compositions capable of being hardened by cross-linking and used, in particular as sealant or waterproofing and/or fireproofing and/or jointing coats. In particular, the invention concerns an aqueous silicone dispersion crosslinkable into a transparent elastomer, comprising: (i) a silicone phase ϕ_s with refractive index n_s and comprising: at least one crosslinkable polyorganosiloxane (POS) A; optionally at least a silicon-containing adhesion promoter B; optionally at least a crosslinking agent D; provided that at least one of the constituents A, B, D of ϕ bears at least three functions of molecular crosslinking; and optionally at least one solvent S_a of the POS A silicone(s); (ii) a non-silicon hydrophilic phase ϕ_H , with refractive index n_H and comprising at least a CH filler, a surfactant TA and, optionally, at least a catalyst and/or at least a water-soluble adhesion promoter B'; (iii) and water. The invention is characterised in that: $|n_s - n_H| \leq 0.05$ preferably, $|n_s - n_H| \leq 0.04$. The invention also concerns the method for preparing said dispersion, and the sealant or other materials or waterproofing/fireproofing coats comprising said dispersion.

(57) Abrégé

L'invention concerne les compositions silicones durcissables par réticulation et utilisables, notamment comme mastics ou revêtements d'étanchéification et/ou d'hydrofugation et/ou de jointolement. Ce but est atteint par l'invention qui concerne une dispersion silicone aqueuse réticulable en un élastomère transparent, du type de celles comprenant: (i) une phase silicone ϕ_s d'indice de réfraction n_s et comprenant: au moins un polyorganosiloxane (POS) A réticulable éventuellement au moins un promoteur d'adhérence B silicié, éventuellement au moins un réticulant D, avec la condition selon laquelle au moins l'un des constituants A, B, D de ϕ_s est porteur d'au moins trois fonctions de réticulation par molécule, et éventuellement au moins un solvant S_a du POS A silicone(s), (ii) une phase hydrophile ϕ_H non-silicone, d'indice de réfraction n_H et comprenant au moins une charge CH, un tensioactif TA et, éventuellement, au moins un catalyseur et/ou au moins un promoteur d'adhérence B' hydrosoluble, (iii) et de l'eau, caractérisée en ce que: $|n_s - n_H| \leq 0,05$ de préférence, $|n_s - n_H| \leq 0,04$. L'invention vise, également, le procédé de préparation de cette dispersion, ainsi que les mastics ou autres matériaux ou revêtements d'étanchéification/hydrofugation comprenant cette dispersion.

DISPERSION SILICONE AQUEUSE, RETICULABLE EN ELASTOMERE TRANSPARENT

Le domaine de la présente invention est celui des compositions silicones durcissables par réticulation et utilisables, notamment, soit comme mastics ou autres matériaux d'étanchéification et/ou d'hydrofugation et/ou de jointoiement, soit pour former tous types de revêtements (par exemple peintures) dont notamment des revêtements semi-épais, souples.

Plus précisément, l'invention concerne une dispersion silicone aqueuse, apte à former un élastomère transparent et adhérent sur de nombreux supports, par réticulation (e.g. polycondensation) accompagnée d'une élimination d'eau (de préférence à température ambiante).

Sans que cela ne soit limitatif, le mécanisme de réticulation plus spécialement envisagé pour la transformation du silicone en dispersion aqueuse, en un élastomère transparent et adhérent, est du type hydrolyse/condensation de groupements réactifs $\equiv\text{SiOR}^a$ avec $R^a = \text{H}$, alkyle. Les silicones ou polyorganosiloxanes (POS) qui s'inscrivent dans un tel contexte, sont, notamment, des polydiorganosiloxanes α,ω -dihydroxylés, comme, par exemple, des polydiméthyl siloxanes α,ω -di-OH. Outre ce constituant principal qu'est le POS, les dispersions silicones aqueuses précurseurs de mastics ou autres revêtements d'étanchéification/hydrofugation, comprennent, éventuellement, des promoteurs d'adhérence, par exemple siliciés (silanes, oligo ou polyorganosiloxanes) et éventuellement des réticulants du type trialcoxysilanes, ou des résines polyfonctionnelles comprenant plusieurs fonctions $\equiv\text{SiOR}^a$.

Tous ces constituants siliciés, lorsqu'ils ne sont pas hydrophiles ou hydrosolubles, composent la phase discontinue (phase silicone ϕ_s) de la dispersion silicone aqueuse.

Les dispersions silicones aqueuses précurseurs de mastic, matériaux d'étanchéification/hydrofugation ou de jointoiement, ou de revêtements, forment une des dernières générations de compositions silicones mises en œuvre dans ce domaine technique. Leur caractère aqueux facilite les manipulations, les mises en forme, ainsi que le lavage des outils utilisés pour leur application. Ces dispersions silicones aqueuses présentent, également, l'avantage d'une moindre toxicité par rapport aux compositions silicone comprenant des solvants organiques ou libérant des espèces volatiles organiques.

La phase hydrophile ϕ_H (non silicone) de ces dispersions aqueuses à base d'huile silicone réticulable en un élastomère par (hydrolyse)/condensation, avec élimination d'eau et/ou d'alcool par exemple, est continue et comprend des constituants hydrophiles tels que, par exemple, des charges (e. g. siliceuses) et des tensioactifs.

Cette phase hydrophile ϕ_H peut comprendre, en outre, un promoteur d'adhérence, susceptible également de jouer le rôle de réticulant.

Ces compositions comportent, également, un catalyseur de condensation.

5 L'obtention de ces dispersions aqueuses d'huile silicone hydroxylée peut être effectuée de manière traditionnelle par agitation mécanique, ou bien encore par polymérisation en émulsion.

La méthode traditionnelle consiste à mettre en œuvre des appareils de type broyeur colloïdal ou homogénéisateur (FR-A-2 064 563, FR-A-2 114 130, FR-A-2 094 322, EP-A-0 169 098). Cette technique est limitée à la mise en émulsion de polymères de
10 viscosité inférieure à 5 000 mPa.s. Il est possible d'émulsifier mécaniquement des huiles plus visqueuses, par exemple en utilisant les techniques décrites dans le FR-A-2 697 021.

On peut utiliser aussi la technique de polymérisation en émulsion d'oligomères silicones cycliques ou linéaires de bas poids moléculaire, faciles à émulsifier selon les
15 techniques mécaniques traditionnelles. Dans cette alternative, il est préférable que les tensioactifs jouent également le rôle de catalyseurs de polymérisation (US-A-3 294 725 ; US-A-3 360 491).

Bien que représentant un progrès technique certain, ces dispersions silicones aqueuses précurseurs de mastics et/ou de revêtements d'étanchéification/
20 hydrofugation, ont un cahier des charges dont les spécifications peuvent encore être améliorées. Ces spécifications perfectibles sont :

- la stabilité au stockage,
- le temps de durcissement trop long,
- les propriétés mécaniques de l'élastomère (dureté, élasticité, résistance à
25 l'abrasion),
- la "coulabilité" de l'élastomère,
- la possibilité de peindre l'élastomère,
- les propriétés de cohérence et d'adhésion de l'élastomère sur les supports usuels,
- les problèmes de sécurité et de toxicité dus aux solvants ou aux alcools formés par
30 hydrolyse,
- et la facilité d'utilisation.

Dans le cadre de l'invention, on s'attachera également à une autre spécification d'ordre plus esthétique mais qui n'est pas sans avoir de répercussions techniques, à savoir la
35 translucidité ou la transparence de l'élastomère obtenu après réticulation, au moins partielle, de la dispersion silicone aqueuse, avec élimination d'eau ou d'alcool. Cette transparence correspond à une exigence du marché, qui se fait plus particulièrement sentir pour les mastics silicones.

Certaines propositions de l'art antérieur ont tenté de satisfaire, en vain, au cahier des charges qui est défini ci-dessus et qui concerne, notamment, les mastics silicones à l'eau transparents.

La demande de brevet européen EP-A-0 542 498 est relative à des émulsions silicones aqueuses, transformables par réticulation et séchage, en un élastomère translucide. Ces émulsions contiennent du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, se présentant sous forme d'une phase dispersée dans laquelle moins de 10 % des particules ont une taille supérieure à 1 000 nm. Ce PDMS est obtenu par polymérisation anionique en émulsion. Cette émulsion comporte, également un tensioactif de formule : RSO_4M , du type laurylsulfate de sodium. La phase aqueuse non dispersée de cette émulsion comprend un réticulant du type alcoxysilane (γ -méthacryloxypropyl, triméthoxysilane chloropropyltriméthoxysilane, trifluoropropyltriméthoxysilane, vinyltriméthoxysilane) et une charge constituée, par exemple, par de la silice précipitée de granulométrie de l'ordre de 19 nm et par de la silice colloïdale dont la taille des particules est d'environ 20 nm. Cette phase aqueuse continue non dispersée comprend également un catalyseur de condensation du type octoate d'étain. Dans l'exemple 5 de l'EP-A-0 542 498, la translucidité obtenue pour l'élastomère résultant des émulsions silicones aqueuses est de l'ordre de 85 % de transmittance T pour un film d'élastomère sec réticulé de 47 mil (1,519 mm).

La transmittance T se définit selon la loi de Lambert-Beer :

$$\log(100/T) = \varepsilon \cdot e \cdot C$$

avec :

- T = transmittance variant de $0 < T \leq 100$ % d'un film d'épaisseur e irradié par une lumière blanche de longueur d'ondes λ comprise entre 400 et 700 nm,
- ε = coefficient d'extinction (mm^{-1}),
- e = épaisseur du film sec (mm),
- C = fraction volumique totale des espèces hydrophiles non-silicone dans le film sec.

La translucidité peut être exprimée par l'indice de transparence R en % = 100-T.

Selon l'enseignement de l'EP-A-0 542 498, la translucidité décroît lorsque le niveau de charge silicique augmente (page 11, ligne 44). Il est à noter que, conformément à l'invention décrite dans l'EP-A-0 542 498, l'obtention d'une translucidité, somme toute perfectible, est suspendue à la présence, dans la phase dispersée, d'au moins 90 % de particules silicones de taille inférieure à 1 000 nm. L'invention décrite dans l'EP-A-0 542 498 repose aussi sur la finesse des particules de silice.

L'indice de transparence R des films d'élastomères réticulés obtenus selon l'EP-A-0 542 498 est supérieur à 25 %. En outre, le coefficient d'extinction ε de ces films est supérieur à 0.8 mm^{-1} .

En outre, les émulsions selon l'EP-A-0 542 498 sont restreintes à celles comprenant un tensioactif spécifique du type laurylsulfate de sodium.

Si l'on considère l'indice de réfraction n_s de la phase silicone φ_s dispersée et l'indice de réfraction n_H de la phase hydrophile φ_H continue non-silicone, des émulsions silicones aqueuses selon l'EP-A-0 542 498, il apparaît que $|n_s - n_H| > 0,05$. Une telle gamme de $|n_s - n_H|$ traduit une translucidité non satisfaisante pour l'élastomère réticulé ($\epsilon > 0,8 \text{ mm}^{-1}$).

La demande de brevet EP-A-0 739 929 divulgue des dispersions aqueuses de polyorganodisiloxanes du type polydiméthylsiloxane, réticulables en un élastomère ayant des propriétés de stabilité à la température et de transparence améliorées. Selon cette demande, ces avantages sont obtenus grâce au choix de tensioactifs particuliers qui ne sont pas des alkylsulfates, des alkylbenzènes sulfates linéaires, des alkylsulfonates, ni des laurates. Les tensioactifs ne doivent pas se comporter comme des catalyseurs de redistribution des siloxanes à des températures supérieures à 100 °C. Enfin, les tensioactifs doivent être tels qu'après évaporation de l'eau de la dispersion silicone aqueuse (latex) silicone, la composition élastomère résultante comprend une phase POS φ_s réticulée d'indice de réfraction n_s , et une phase résiduelle aqueuse (comprenant les tensioactifs) d'indice de réfraction n_H , n_H égalant n_s .

Ce latex silicone est obtenu en émulsifiant le mélange phase silicone/tensioactifs/eau. Cela conduit à une phase gélifiée dont la teneur en polymère silicone est d'au moins 85 %. L'émulsion est ensuite diluée à l'aide d'eau. Un catalyseur est incorporé avant ou après l'émulsification, ou avant ou après la dilution. Il en va de même en ce qui concerne le réticulant ajouté.

Le polymère silicone ou le mélange de polymères silicones comprend un solvant organique. Selon une autre variante, cette dispersion silicone aqueuse (latex silicone) peut être additionnée d'une charge, par exemple siliceuse. Il est également envisagé d'incorporer un stabilisant du type diéthylamine ou 2-amino-2-méthyl-1-propanol dans le latex silicone.

Il est à souligner que, conformément à l'enseignement de l'EP-A-0 739 929, page 5 ligne 44, les élastomères réticulés transparents ne peuvent être obtenus qu'à partir de latex silicone ou de dispersion silicone aqueuse exempts de charges.

Classiquement, le polyorganosiloxane mis en œuvre est un polydiméthylsiloxane α - ω -di-OH. Le tensioactif peut être un éthersulfate de sodium d'alkylphénol, un trisiloxane éthoxylé, un éthoxylate d'alcool secondaire, un chlorure d'ammonium triméthylé et porteur d'une chaîne alkyle d'acide gras de soja.

Le catalyseur est un catalyseur de condensation, du type dilaurate de dibutylétain et le réticulant est, par exemple, de l'isobutyltriméthoxysilane.

Ces latex silicones, précurseurs d'élastomères et obtenus par émulsification en phase concentrée de l'huile silicone, sont exempts de charges dans les exemples de l'EP-A-0 739 929. C'est à cette condition sine qua non que peuvent être atteintes des valeurs de clarté ou transparence voisines de 100 %, selon un test défini dans l'EP-A-0 739 929.

Dans cet état de l'art, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une dispersion silicone aqueuse :

- chargée,
- réticulable en un élastomère transparent par élimination d'eau et/ou d'alcool et/ou d'un reste carboxylique du type acyloxy, de préférence dans des conditions atmosphériques ambiantes,
- et remédiant aux lacunes et aux inconvénients des dispersions, émulsions ou latex connus de ce type.

Plus particulièrement, la présente invention vise à optimiser les propriétés de transparence des mastics et/ou revêtements d'étanchéification/hydrofugation obtenus par réticulation à partir de ces dispersions silicones aqueuses, et ce sans sacrifier aux autres spécifications du cahier des charges technique dont, notamment, la stabilité, l'élasticité, la résilience, la dureté, la résistance mécanique, l'adhérence sur des supports usuels (verre, bois, métaux, céramiques) et la modicité du coût de revient.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de proposer une dispersion silicone aqueuse réticulable par condensation, de manière correcte et suffisamment rapide, en un élastomère chargé, transparent et à propriétés mécaniques pérennes.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une dispersion aqueuse de silicone, de type de celle décrite ci-dessus et qui soit facile d'utilisation et, notamment, aisément lissable et lavable à l'eau (nettoyage des outils ayant servi à leur préparation et à leur application), en raison de la présence exclusive d'eau à titre de solvant ou d'élément liquide de la phase continue.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une dispersion aqueuse de silicone qui soit stable au stockage (par exemple en cartouche "potlife").

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une dispersion aqueuse de silicone du type de celle décrite ci-dessus et conduisant à un élastomère réticulé, chargé, transparent et présentant une résistance à la flamme améliorée.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une dispersion aqueuse silicone du type de celle décrite ci-dessus, facilement manipulable et conformable,

notamment en vue des applications de types mastics et/ou revêtements d'étanchéification/hydrofugation/jointoiment.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mastic, un matériau d'étanchéification/hydrofugation, un revêtement d'étanchéification/hydrofugation, qui soit translucide et qui comporte la susdite dispersion et/ou l'élastomère réticulé qui en est issu.

Ces objectifs et d'autres sont atteints par la présente invention, qui procède de la mise en évidence, après de longues études et expérimentations, et de manière tout à fait surprenante et inattendue, que l'ajustement de la différence en valeur absolue des indices de réfraction de la phase silicone et de la phase hydrophile non-silicone d'une dispersion silicone aqueuse chargée, dans une gamme inférieure ou égale à 0,05, permet de rendre suffisamment transparent l'élastomère réticulé obtenu par réticulation de la dispersion silicone aqueuse considérée, bien que celle-ci comporte une charge particulière de nature à contrarier la translucidité.

Il s'ensuit que la présente invention concerne une dispersion silicone aqueuse réticulable en un élastomère transparent, du type de celles comprenant :

- (i) une phase silicone ϕ_S d'indice de réfraction n_S et comprenant :
 - au moins un polyorganosiloxane (POS) A réticulable,
 - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence B silicié,
 - éventuellement au moins un réticulant D,
 avec la condition selon laquelle au moins l'un des constituants A, B, D de ϕ_S est porteur d'au moins trois fonctions de réticulation par molécule,
 - et éventuellement au moins un solvant S_a du POS A silicone(s),
- (ii) une phase hydrophile ϕ_H non-silicone, d'indice de réfraction n_H et comprenant au moins une charge CH, un tensioactif TA et, éventuellement, au moins un catalyseur et/ou au moins un promoteur d'adhérence B' hydrosoluble,
- (iii) et de l'eau,

caractérisée en ce que :

$$|n_S - n_H| \leq 0,05,$$

de préférence, $|n_S - n_H| \leq 0,04$.

Au sens de l'invention, la phase hydrophile ϕ_H comprend tous les constituants hydrophiles à l'exclusion de l'eau (iii) de la dispersion.

Cette dispersion présente l'avantage d'être transformable par réticulation (hydrolyse-condensation) avec élimination d'eau et éventuellement d'alcool ou de motifs acyloxy, en élastomère durci et transparent, tout en étant dotée d'une charge particulière, par exemple siliceuse, permettant un certain ajustement des propriétés mécaniques de

l'élastomère. Cette possibilité est particulièrement intéressante dans les applications de type mastics ou revêtements d'étanchéification/hydrofugation.

Un tel résultat a pu être obtenu par ajustement des indices de réfraction n_S et n_H de la phase silicone φ_S et de la phase hydrophile φ_H , respectivement.

5 Au sens de l'invention, le terme "transparent" signifie que l'élastomère silicone durci présente une transparence $R \leq 30 \%$, de préférence $R \leq 25 \%$ et, plus préférentiellement encore, $0 \leq R \leq 16 \%$. R est tel que défini ci-dessus par rapport à la transmittance T , donnée dans la loi de Lambert-Beer pour un film d'une épaisseur $e = 2 \text{ mm}$ et pour une exposition à des rayonnements de longueur d'ondes
10 $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ (visible).

Comme cela ressort de la condition donnée ci-dessus dans la définition de l'invention, il importe que la fonction de réticulant soit assurée par au moins l'un des constituants A, B, B', D de φ_S . Cette fonction de réticulant suppose qu'au moins trois fonctions de réticulation (par exemple OH, alcoxy, acétoxy, cétiminoxy, énoxy) soient
15 présentes par molécule. Rien ne s'oppose à ce que les fonctions de réticulation soient différentes les unes des autres mais, en pratique, il ne s'agit, de préférence, que de fonctions silanols condensables.

Il en résulte que, selon une modalité préférée de l'invention, la dispersion silicone aqueuse sus-visée est transformable en un élastomère transparent, cette
20 transformation étant assortie d'une élimination d'eau, avantageusement par évaporation. Cette eau est essentiellement celle de la phase aqueuse de l'émulsion et minoritairement provient de la condensation des hydroxyles des silanols.

Ainsi, suivant une forme préférée de la dispersion selon l'invention :

- 25 • le POS A est une huile polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupements condensables ou hydrolysables $\equiv \text{SiOR}^a$, avec $R^a = \text{H}$ ou alkyle, $R^a = \text{H}$ étant tout spécialement préféré ;
- le POS A est réticulable par condensation ou hydrolyse-condensation, éventuellement en présence d'un catalyseur C de
30 condensation ;
- et l'éventuel réticulant D comprend au moins une résine silicone hydroxylée et/ou alcoxylée et, éventuellement, au moins un alcoxysilane E fournisseur des extrémités $\equiv \text{SiOR}^a$, du POS A.

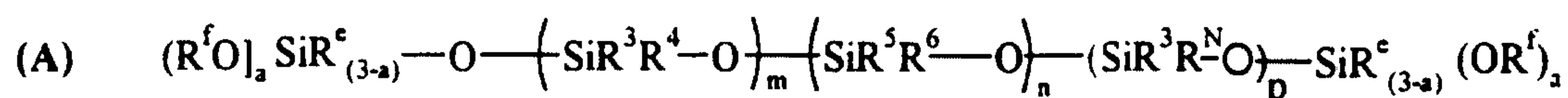
Le principal constituant de la dispersion, sur le plan pondéral, est le
35 polyorganosiloxane POS A.

Le POS A comprend, de préférence, au moins un homopolymère ou copolymère silicone visqueux et réactif, apte à former, par polycondensation, un réseau tridimensionnel réticulé :

- soit seul s'il est tri- ou polyfonctionnel,
- 5 • soit en association avec un réticulant B et/ou B', D et/ou E si le POS A n'est que difonctionnel.

Les fonctionnalités considérées sont des fonctionnalités de réticulation, de préférence par (hydrolyse)/condensation. Ces fonctionnalités sont, par exemple des hydroxyles ou des alcoxyes.

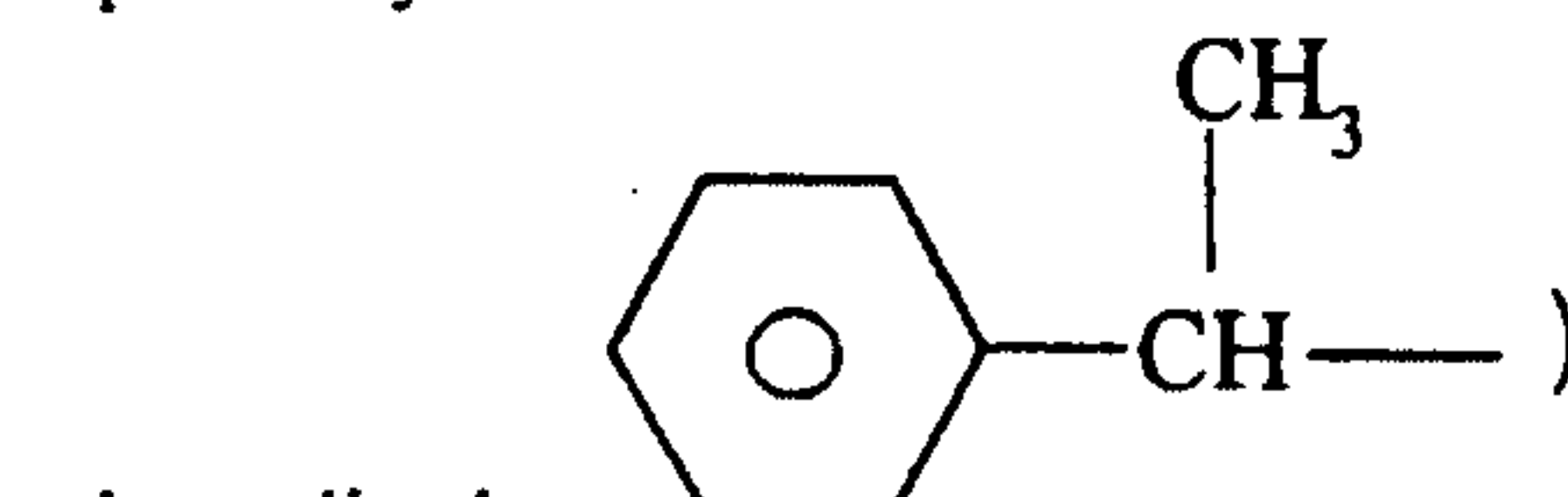
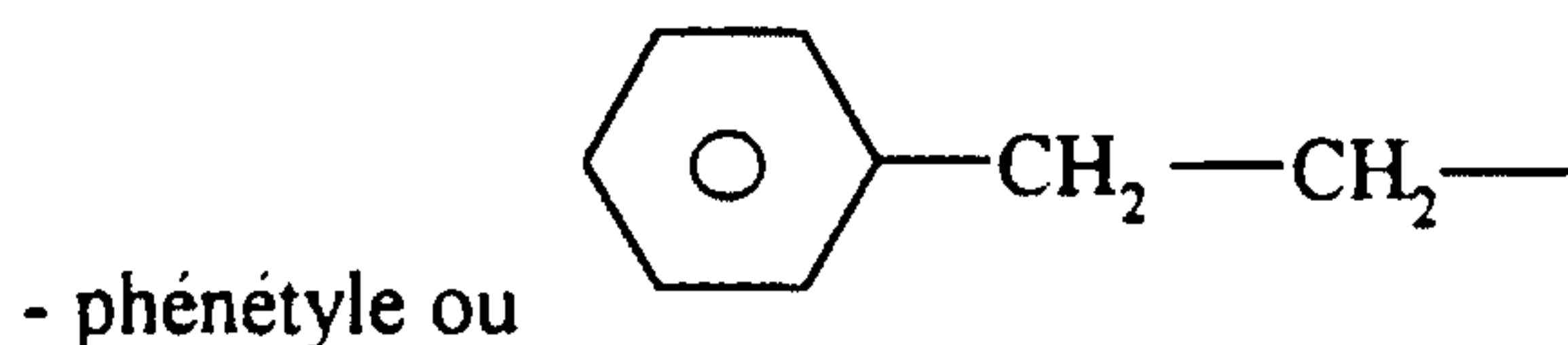
- 10 De préférence, la formule générale du POS A est la suivante :



dans laquelle :

- R^f = correspond à l'hydrogène ou à un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , éventuellement substitué par un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_3 (par exemple : méthyle, éthyle, propyle, éthoxyéthyle) ;
- 15 • R^3, R^4, R^5, R^6 sont des radicaux identiques ou différents et choisis parmi :
 - + les alkyles linéaires ou ramifiés, en C_1-C_{30} (par exemple : méthyle ... dodécyle),
 - 20 + et/ou les alcényles, linéaires ou ramifiés, en C_2-C_{20} (par exemple vinyle, allyle),
 - + et/ou les aryles en C_6-C_{12} , éventuellement substitués par 1 à 3 alkyles linéaires ou ramifiés, en C_1-C_3 (par exemple : phényle, totyle),
 - 25 + et/ou les aralkyles comprenant pour la partie aryle C_6-C_8 atomes de carbone et pour la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, C_1-C_4 atomes de carbone (par exemple :

- benzyle,



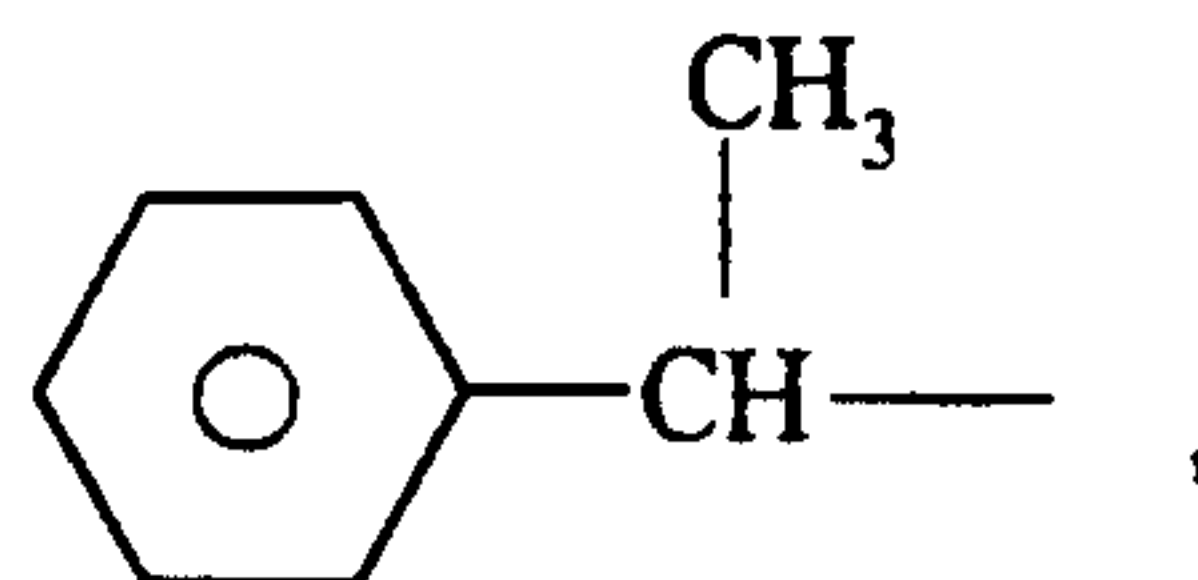
+ et/ou les aralcényles comprenant pour la partie aryle C_6-C_8 atomes de carbone et pour la partie alcényles, linéaire ou ramifiée, C_1-C_4

atomes de carbone (par exemple : styryle).

- R^N correspond à des radicaux identiques ou différents entre eux qui se définissent comme étant des radicaux aminés, de préférence des aminoalkyles ou des radicaux alkyles comprenant une ou plusieurs fonctions époxydes et/ou carboxyliques et/ou méthacryloxy et/ou mercapto et/ou isocyanates et/ou isocyanurates et/ou cyano ;
- R^e représente des radicaux identiques ou différents entre eux, qui se définissent comme étant des radicaux répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et/ou des radicaux répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^N ;
- $a = 1, 2$ ou 3 ,
- $m, n, p \geq 0$ et m, n et p sont choisis tels que $|n_S - n_H| \leq 0,05$ avec $m + n + p > 200$ et, de préférence, $m + n + p > 700$.

Avantageusement, le POS A est une huile silicone formée par un homo ou un copolymère de formule A donnée supra, dans laquelle :

- R^f correspond à l'hydrogène,
 - $a = 1$,
 - R^e, R^3 à R^6 sont des radicaux identiques ou différents entre eux et choisis parmi :
 - + les alkyles linéaires ou ramifiés, en C_1 - C_{15} (de préférence : méthyle... dodécyle),
 - + et/ou les phényles, et/ou les tolyles,
 - + et/ou les radicaux benzyles, et/ou les phénétyles, et/ou les radicaux de
- formule :



+ et/ou les styryles.

Dans le cadre de la présente invention, on peut spécialement utiliser des huiles A préparées par le procédé de polymérisation anionique décrit dans les brevets américains précités : US-A-2 891 920 et, surtout, US-A-3 294 725 (cités comme référence). Le polymère obtenu est stabilisé anioniquement par un agent tensio-actif qui, conformément à l'enseignement de l'US-A-3 294 725 est, de préférence, le sel d'un métal alcalin d'un acide hydrocarboné aromatique sulfonique, l'acide libre jouant également le rôle de catalyseur de polymérisation. Le catalyseur et l'agent tensioactif

préférés sont l'acide dodécylbenzènesulfonique ou l'acide alkylsulfurique et leurs sels de métaux alcalins, en particulier leurs sels de sodium. On peut ajouter, éventuellement, d'autres agents tensioactifs anioniques ou non anioniques. Toutefois, cet ajout n'est pas nécessaire car, conformément à l'enseignement de l'US-A-A3 294 725, la quantité d'agent tensioactif anionique, résultant de la neutralisation de l'acide sulfonique, est suffisante pour stabiliser l'émulsion de polymère. Cette quantité est généralement inférieure à 3 %, de préférence 1,5 % du poids de l'émulsion.

Ce procédé de polymérisation en émulsion est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir directement une émulsion contenant l'huile A. Par ailleurs, ce procédé permet d'obtenir, sans difficulté des huiles A en émulsion de très haute viscosité.

Conformément à l'invention, on préférera, toutefois, partir d'huiles A déjà polymérisées pour la préparation de la dispersion, en utilisant par exemple les techniques d'émulsification de la phase silicone décrites dans FR-A-2 697 021.

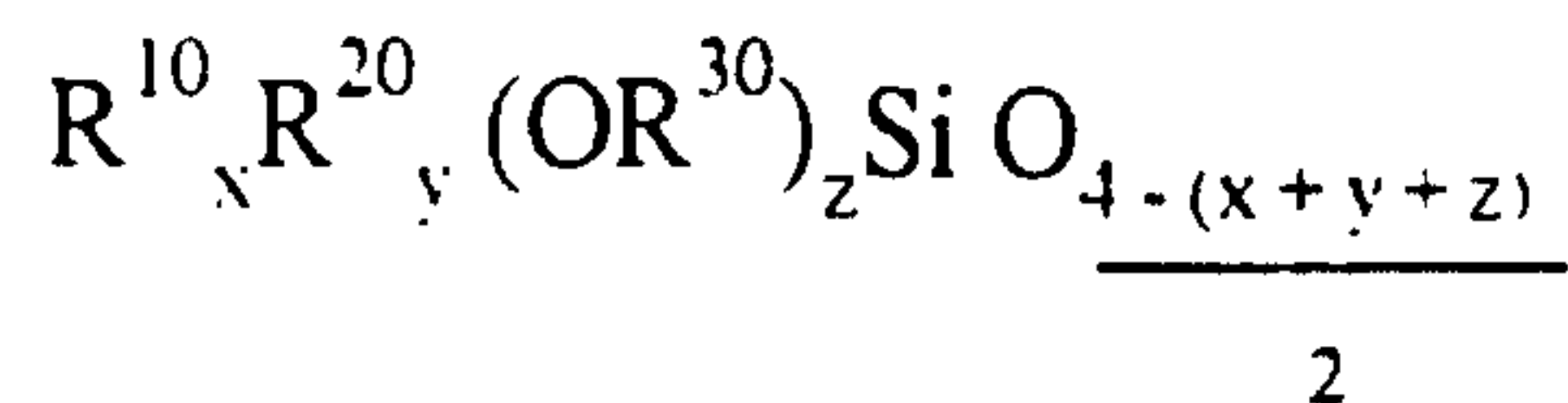
Il est, par ailleurs, préférable que la viscosité η à 25 °C de ces POS A soit d'au moins 100 mPa.s, de préférence d'au moins 50 000 mPa.s. C'est, en effet, notamment pour des viscosités η supérieures à 50 000 mPa.s que l'on obtient un élastomère présentant un ensemble de propriétés mécaniques convenables, en particulier au niveau de la dureté shore A et de l'allongement. En outre, plus la viscosité est élevée et plus les propriétés mécaniques se conservent lors du vieillissement de l'élastomère réticulé susceptible d'être obtenu à partir de la dispersion aqueuse. Les viscosités η à 25 °C, choisies en pratique dans le cadre de l'invention, sont comprises entre 5×10^4 et 15×10^5 mPa.s.

Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C, dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Les promoteurs d'adhérence facultatifs B et B', des phases φ_S et φ_{II} respectivement, peut correspondre à n'importe quel produit connu, dont notamment :

- (i) Un composé aminé et silicié, éventuellement salifié, formé de plusieurs unités récurrentes de formule moyenne (I) suivante :

(I)



dans laquelle :

- 5 ° R¹⁰ représente un groupement monovalent exempt d'azote, de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre, et correspondant à l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₆, un aryle ou un alcényle en C₂-C₈, éventuellement substitué de préférence par un radical halogène ou halogéné, R¹⁰ étant plus particulièrement sélectionné dans le groupe comprenant : H, alkyle en C₁-C₄ éventuellement halogéné ; les groupements méthyle, éthyle, 10 propyle, trifluoro-3,3,3-propyle, vinyle, allyle et phényle étant plus spécialement préférés ;
- ° R²⁰ représente un groupement monovalent hydrocarboné, lié au silicium par une liaison Si-C et contenant au moins un atome d'azote, R²⁰ étant de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre ;
- 15 ° R³⁰ est un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et, de préférence, répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R¹⁰,
- ° x, y et z sont des nombres entiers ou décimaux positifs inférieurs à 4,
- ° et x + y + z < 4.

20 Ce composé (i), aminé et silicié, est, de préférence, une résine présentant une fonctionnalité moyenne en silicium supérieure à 2, par exemple résine DTT(N)(OR³), OR³ étant porté par D et/ou T et/ou T(N) ; la symbolisation T(N) ou D(N) indiquant que la fonctionnalité amine est portée par au moins un motif T ou D selon le cas -.

25 Ce composé (i) aminé et silicié est tel que décrit dans la demande de brevet français FR-A-2 724 661 qui est entièrement incorporée dans le présent exposé par référence.

30 Dans les cas où ce promoteur (i) présente une certaine teneur en amine (e.g. au moins une fonction amine par silicium) et/ou est salifié (selon le pH), ledit promoteur (i) est alors hydrophile voire hydrosoluble et correspond à un promoteur B' compris dans φ_H.

(ii)

35 (ii.1) un silane substitué par des hydroxyles ou des alcoyles et des fonctions hydrophiles d'ancrage sur support, tels que les amines (e. g. aminopropyltrihydroxysilane) et/ou leurs produits d'hydrolyse et/ou de condensation.

(ii.2) des polydiorganosiloxanes hydroxylés, linéaires et à motifs siloxyles D et/ou MD ; comme exemple de polydiorganosiloxane, on peut citer le polyméthylsiloxane hydroxylé.

5 (ii.3) une résine POS hydroxylée comprenant des motifs siloxyles T et, éventuellement, M et/ou D et/ou Q ou bien encore des motifs siloxyles Q et M et/ou D et/ou T.

Comme exemples de résines, on peut mentionner : T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH), MDQ(OH), et les mélanges de celles-ci.

10 Outre les OH, ces promoteurs (ii.3) comportent chacun une ou plusieurs fonctions d'ancrage sur support, identiques ou différentes entre elles, et choisies dans le groupe comprenant les fonctions : amino-, époxy-, acrylo-, méthacrylo-, uréido-, mercapto-, chloroalkyl-, de préférence aminoalkyle (aminopropyle).

15 Pour plus de détails sur ces promoteurs (ii), on se référera à la demande de brevet français FR-A-2 753 708 qui décrit largement ce promoteur et qui est intégrée dans le présent exposé par référence.

Dès lors que le produit formant le promoteur (ii) a un caractère hydrophile, voire hydrosoluble, il rentre dans la catégorie des promoteurs hydrophiles B' de ϕ_H . C'est notamment le cas quand (ii) est salifié et/ou quand il s'agit d'un organosilicié aminé comprenant au moins une fonction amine par silicium.

20 (iii) Un promoteur d'adhérence azoté du type N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthylsilanolate de potassium ou du type polydiméthylsiloxane fonctionnalisé par des motifs 3-(2-aminoéthylamino)propyl selon l'EP-A-0 572 006.

25 (iv) Un siliconate $R-Si(OM)_3$ ou ses produits de condensation avec $M = \text{cation } K^+, Na^+, NH_4^+$; ces siliconates ou dérivés (iv) étant, de par leur nature salifiée, des promoteurs B' hydrophiles contenus dans ϕ_H .

30 (v) Les organotrialcoxysilanes (tels que le vinyltriméthoxysilane) et les silicates d'alkyle, tels que le silicate de méthyle ou le silicate d'éthyle ou leurs produits d'hydrolyse/condensation partielle, c'est-à-dire les polysilicates d'alkyle, tels que le polysilicate de méthyle et le polysilicate d'éthyle à une teneur de 0,1 à 20 parties d'agent d'adhérence pour 100 parties en poids de POS A.

35 Les organotrialcoxysilanes et les silicates d'alkyle répondent, de préférence, à la formule générale :



dans laquelle :

- R^{11} est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^{10} répond à la même définition que R^{11} ou à un vinyl.

- (vi) Les organo di- (ou tri-)alcoxy silanes comportant des groupements époxy, carboxyliques, méthacryloxy, mercapto, isocyanate isocyanurate ou cyano, ainsi que les produits d'hydrolyse et de condensation de ces organoalcoxysilanes.
- (vii) Les titanates ou les zirconates (chélatés ou non).

On ajoutera, en ce qui concerne les promoteurs B et B' définis supra de (i) à (vii), que l'homme du métier est parfaitement à même d'identifier et de choisir parmi les produits, ainsi définis, d'une part, ceux qui sont hydrophiles et qui sont susceptibles de former les promoteurs B' de φ_H et, d'autre part, ceux qui n'ont pas ce caractère hydrophile et qui peuvent être mis en œuvre comme promoteur B dans φ_S .

S'agissant de l'éventuel réticulant D, qui assume seul ou en complément au POS A et/ou au promoteur B et/ou B' la fonction de réticulant, l'une de ses caractéristiques essentielles est d'être soluble dans φ_S ou dispersible dans la phase silicone φ_S sous forme de particules nanométriques.

Il peut être lui aussi formé par au moins une résine silicone hydroxylée et/ou alcoxylée possédant une teneur pondérale en groupes hydroxyles et/ou alcoxyles, comprise entre 0,1 et 10 %, de préférence entre 0,4 et 4 %. Cette résine D présente, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule M, D, T et Q, l'un au moins étant un motif T ou Q.

Comme exemples de substituants organiques de ces motifs, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle, n-hexyle et phényle.

Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus, dont les procédés de préparation sont décrits dans de très nombreux brevets.

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

On peut utiliser les résines qui sont solides ou liquides à température ambiante. Ces résines peuvent être incorporées telles quelles dans les émulsions dans le POS A, en solution dans un solvant organique ou une huile silicone, ou bien sous forme d'émulsions aqueuses (EP-A-0 359 676).

Des émulsions aqueuses de résines silicones utilisables sont, par exemple, décrites dans les brevets US-A-4 028 339, US-A-4 052 331, US-A-4 056 492, US-A 4 525 502 et US-A-4 717 599 cités comme référence.

Comme indiqué supra, cette résine D facultative peut faire fonction d'agent de réticulation grâce à ses fonctions hydroxyles et/ou alcoxyles, aptes à réagir par condensation avec les OR^a de l'huile silicone A.

Suivant une autre variante, l'agent réticulant D éventuel peut être formé par la résine silicone (i) aminoalkylée (éventuellement salifiée) susdécrite, cette dernière comprenant, à cette fin, des molécules ayant au moins trois groupements OR^3 par molécule, ce qui correspond à $w + y \leq 2$ dans (I).

- 5 Il est à noter que, dans les variantes du type de celles décrites supra où le réticulant D peut être formé par le promoteur B' hydrophile contenu dans φ_H , ce réticulant D/B' a dès lors la propriété d'être soluble dans φ_H ou dispersible dans φ_H sous forme de particules nanométriques.

L'alcoxysilane E peut jouer le même rôle réticulant que D. Mais il ne peut
10 réagir avec l'huile silicone A qu'à la condition qu'une hydrolyse préalable des fonctions OR^a se soit produite.

A titre d'exemples d'alcoxysilane E, on peut citer : $ViSi(OEt)_3$, $ViSi(OMe)_3$, $Si(OEt)_4$, $MeSi(OMe)_3$, $Si(OMe)_4$, $Me = CH_3$, $Et = CH_3CH_2$.

Selon des variantes, le réticulant E peut également être choisi parmi les produits
15 suivants : siliconate, silicate, silice (en poudre ou colloïdale et leurs mélanges).

Le cas échéant, ces produits peuvent être associés aux résines silicone sus-mentionnées.

En ce qui concerne le catalyseur C, il s'agit de préférence d'un composé catalytique à l'étain. Ce dernier est généralement un sel d'organoétain, introduit de
20 préférence sous forme d'une émulsion aqueuse. Les sels d'organoétain utilisables sont décrits, en particulier dans l'ouvrage de NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), page 337.

On peut également utiliser comme composé catalytique à l'étain le produit de réaction d'un sel d'étain, en particulier d'un dicarboxylate d'étain sur du polysilicate d'éthyle,
25 comme décrit dans le brevet US-A-3 862 919.

Le produit de réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un alkyltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain comme décrit dans le brevet belge BE-A-842 305. peut convenir aussi.

Selon une autre possibilité, on a recours à un sel d'étain II, tel que $SnCl_2$ ou l'octoate
30 stanneux.

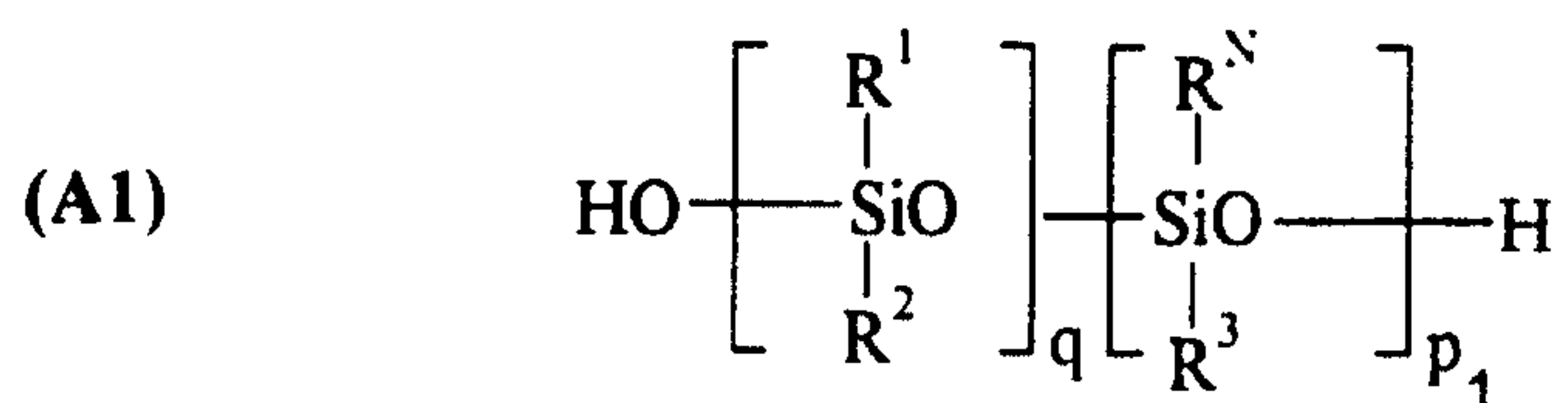
Les sels d'étain préférés sont les bischélates d'étain (EP-A-147 323 et EP-A-235 049), les dicarboxylates de diorganoétain et en particulier les diversatates de dibutyl-ou de dioctylétain (brevet britannique GB-A-1 289 900), le diacétate de dibutyl- ou de dioctylétain, le dilaurate de dibutyl-ou de dioctylétain. On utilise de 0,01 à 3, de
35 préférence de 0,05 à 2 parties de sel d'organoétain pour 100 parties de A.

Selon des variantes, on peut également utiliser comme catalyseur F des acides ou bases fortes (KOH, NaOH) ou des amines (éventuellement l'amine de la résine C).

Pour satisfaire à la caractéristique essentielle de la dispersion selon l'invention, à savoir $|n_s - n_H| \leq 0,05$, plusieurs modes de réalisation de la dispersion sont envisageables.

Suivant un premier mode de réalisation, la dispersion comprend au moins un POS A1 dont l'indice de réfraction n_{A1} est tel que $|n_{A1} - n_H| > 0,04$, ce POS A1 étant, en outre, associé à au moins un agent réhausseur de n_s , de préférence choisi parmi les solvants S_s du POS A1, cet agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_s .

De préférence, le POS A1 est une huile silicone formée par un diorganopolysiloxane α, ω -diOH de formule suivante :

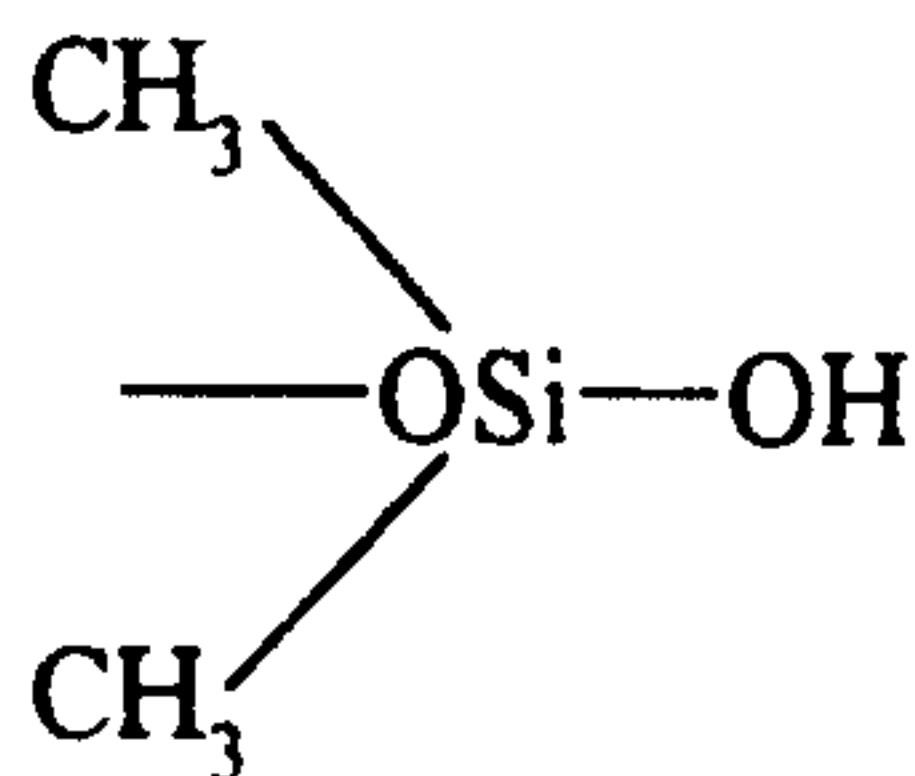


dans laquelle :

- R^1, R^2 sont des radicaux identiques ou différents entre eux et correspondent :
 - à un alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_6$, de préférence à un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle, un pentyle ou un hexyle,
 - ou à un alcényle cyclique, linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_6$, de préférence un vinyle ;
- R^N, R^3 sont tels que définis ci-dessus dans la formule (A).
- $q \geq 10$,
- $p_1 \geq 0$;

Ces radicaux organiques $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^N$ peuvent en outre être, éventuellement, substitués par des groupes cyano ou fluoro. S'agissant des radicaux R^1, R^2 et R^3 , les substituants généralement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. En général, au moins 80 % en nombre de ces radicaux sont des radicaux méthyles.

En pratique, on privilégiera les α, ω -dihydroxypolydiméthylsiloxanes à extrémités :



à titre de POS A1.

L'agent réhausseur de n_s possède un indice de réfraction n_R qui peut être défini comme suit :

$$n_R > n_{Al},$$

et, de préférence, $n_R \geq n_H$.

- 5 En pratique, n_R est, e. g. tel que : $n_R \geq 1,460$, de préférence, $n_R \geq 1,475$.

Cet agent rehausseur de n_s est, avantageusement, sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- 10 a) au moins une huile de paraffine (monomère et/ou oligomère et/ou polymère) ;
 b) au moins un phtalate d'alkyle comprenant un reste alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 13 atomes de carbone (monomère) ;
 c) au moins un alkyle aromatique de poids moléculaire ≥ 200 g/mole (monomère et/ou oligomère et/ou polymère),
 d) et leurs mélanges.

- 15 De préférence, l'agent réhausseur est choisi parmi les composés alkyles aromatiques c) et, plus préférentiellement encore, parmi les composés C suivants :

- 20 α) un monoalkylbenzène comprenant un reste alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 30 atomes de carbone,
 β) un dialkylbenzène comprenant des restes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 5 à 25 atomes de carbone,
 γ) un diphenyl-alcane comprenant un reste alcane, linéaire ou ramifié, ayant de 4 à 25 atomes de carbone,
 δ) un alkylat contenant au moins un monoalkylbenzène α et/ou au moins un dialkylbenzène β et/ou au moins un diphenyl alcane γ .

- 25 Pour plus de détails sur ces composés alkyles aromatiques c), on se référera au brevet FR-A-2 446 849.

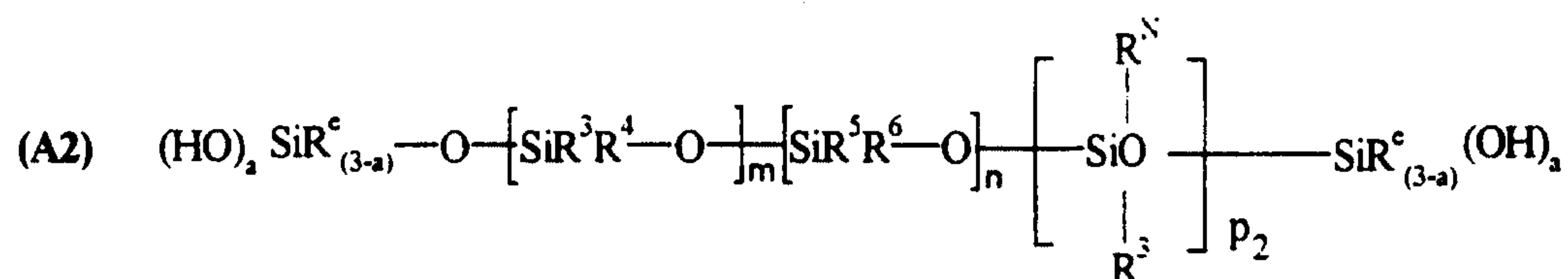
A titre d'exemples de composés c) commerciaux, on peut citer ceux commercialisés par la Société CHEVRON sous la dénomination commerciale "alkylat PROGILINE 155".

- 30 La composition moyenne de cet alkylat PROGILINE est un mélange à base de :
- 35-50 % en poids de monoalkylbenzènes comprenant des restes alkyles ramifiés ayant de 12 à 25 atomes de carbone,
 - et 65-50 % en poids de méta- et para-dialkylbenzènes comprenant des restes alkyles ramifiés ayant de 16 à 20 atomes de carbone.

- 35 Il va de soi que cet agent réhausseur de n_s est utilisé en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_s .

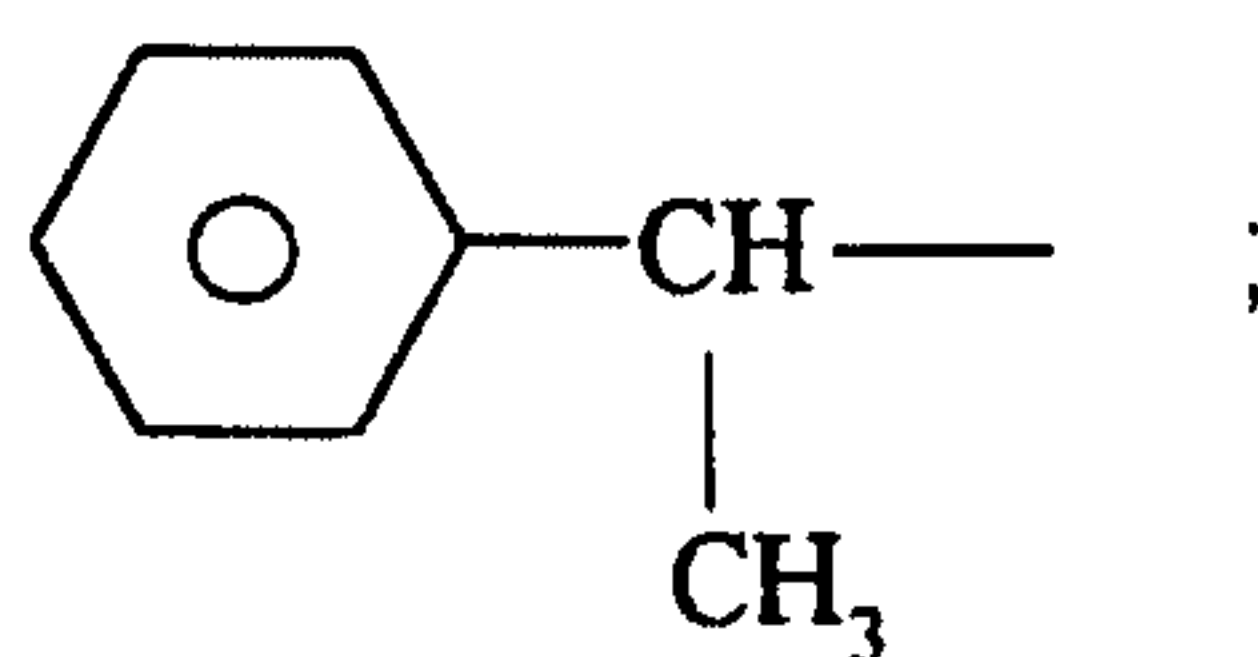
Dans le cadre d'un deuxième mode de réalisation de la dispersion selon l'invention, on prévoit de mettre en œuvre un POS A2 possédant un indice de réfraction n_{A2} relativement proche de celui n_H de la phase silicone φ_H .

Ainsi, sur ce deuxième mode, la dispersion comprend au moins un POS A2 d'indice de réfraction n_{A2} et choisi de telle sorte que $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$; le POS A2 appartenant ainsi, de préférence, à la famille des copolymères diorganosiloxaniques de formule (A2) suivante :



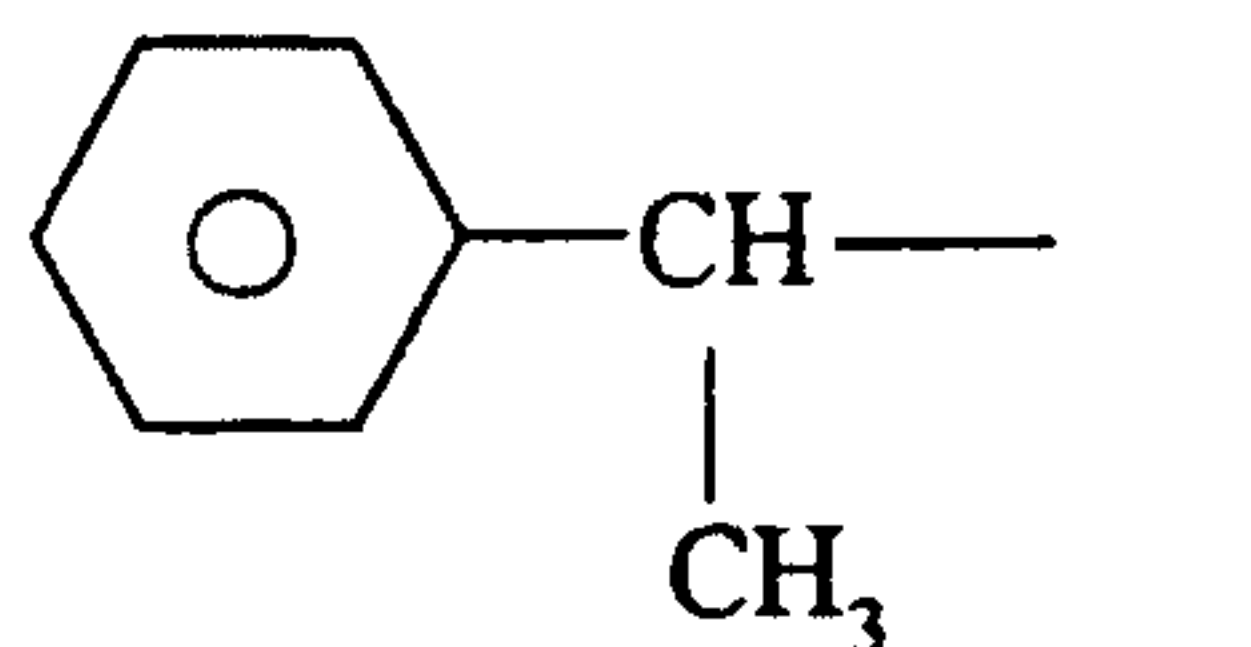
dans laquelle :

- R^3, R^4 sont des radicaux, identiques ou différents entre eux et comprenant chacun un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 , de préférence un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle, un pentyle ou un hexyle ;
- R^5 sont des radicaux, identiques ou différents entre eux et comprenant chacun :
 - un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 , de préférence un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle, un pentyle ou un hexyle ;
 - et/ou un phényle et/ou un tolyle ;
 - et/ou un benzyle et/ou un phénétyle et/ou un radical de formule :



- et/ou un styryle ;

- R^6 sont des radicaux, identiques ou différents entre eux et comprenant chacun :
 - un alkyle linéaire ou ramifié, en C_7-C_{15} , de préférence un octyle, un nonyle et/ou un dodécyle ;
 - et/ou un phényle et/ou un tolyle ;
 - et/ou un benzyle et/ou un phénétyle et/ou un radical de formule :



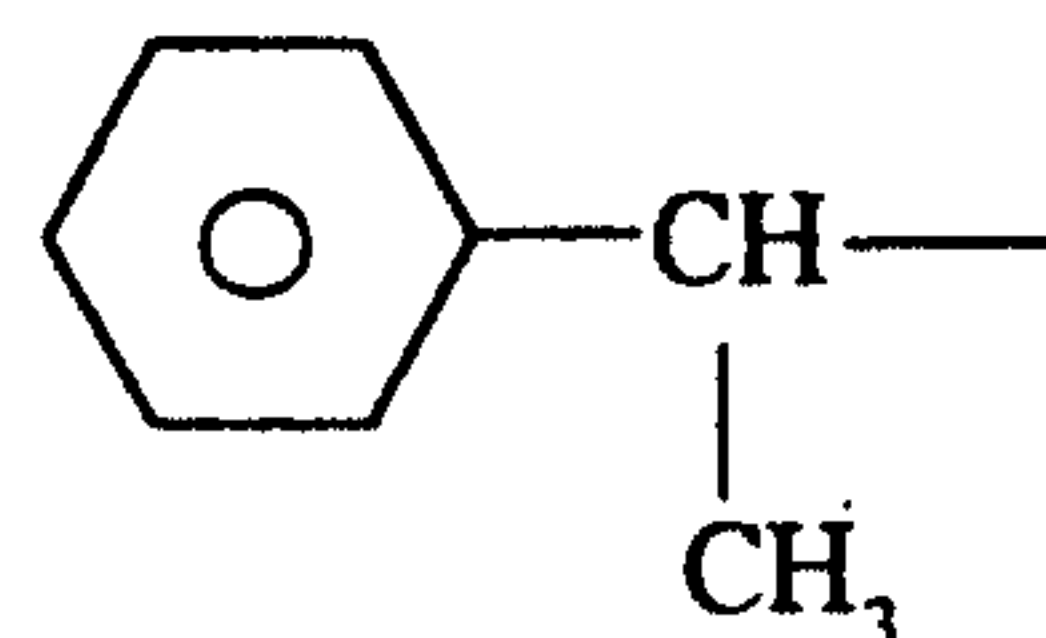
- et/ou un styryle ;

- R^e correspondant à l'une quelconque des définitions données ci-dessus pour R^3 , R^4 , R^5 , R^6 ;
- 5 • R^N , R^3 étant tels que définis supra en légende de la formule (A).
- $a = 1$;
- $m, n, p \geq 0$; m et n sont tels que $|n_s - n_H| < 0,05$; avec $m + n > 200$, de préférence $m + n > 700$.

10 Il est important de souligner que ces copolymères A2 peuvent être blocs ou statistiques.

Comme exemples de POS A2, on peut citer :

- poly(diphényl)-(diméthyl)siloxane,
- poly(méthylphényl)-(diméthyl)siloxane,
- poly(méthylloctyl)-(diméthyl)siloxane,
- 15 - poly(méthyldodécyl)-(diméthyl)siloxane,
- poly(méthylaryl)-(diméthyl)siloxane, dans lequel les substituants aryles sont par exemple des phénétyles et/ou des styryles et/ou des aryles de formule :



20 Selon une variante du deuxième mode de réalisation, le POS A2, défini par $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$, est associé à au moins un agent réhausseur de n_s , de préférence choisi parmi les solvants S_s du POS A2, cet agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_s .

25 Cet agent réhausseur de n_s possède un indice de réfraction n_R et a été défini ci-dessus dans le cadre de la description du premier mode de réalisation de l'invention.

Conformément à un troisième mode de réalisation de la dispersion selon l'invention, ce troisième mode étant une résultante des deux premiers modes, ladite dispersion comprend au moins un POS A1 dont l'indice de réfraction est tel que $|n_{A1} - n_H| > 0,04$ et au moins un POS A2 dont l'indice de réfraction est tel que $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$, A1 et A2 étant par ailleurs au moins partiellement miscibles entre eux.

30

Suivant une variante de ce troisième mode de réalisation, la dispersion contient, en outre, au moins un agent réhausseur de l'indice de réfraction n_S de la phase silicone, de préférence choisi parmi les solvants S communs du POS A1 et du POS A2, cet agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_S .

Dans cette variante, le rehausseur est un solvant S de A1 et A2 (tiers solvant). D'où il s'ensuit que la miscibilité de A1 et A2 seuls n'est plus une condition nécessaire.

Ce tiers solvant S peut être sélectionné parmi les solvants S_a tels que définis supra.

Conformément à l'invention, une alternative à la démarche présentée ci-dessus d'ajustement de $|n_S - n_H|$ en jouant sur l'élévation de l'indice de réfraction n_S de la phase silicone ϕ_S , serait d'abaisser l'indice de réfraction n_H de la phase non-silicone hydrophile ϕ_H .

D'où il s'ensuit qu'il est proposé, conformément à l'invention, un quatrième mode de réalisation de la dispersion, suivant lequel cette dernière est caractérisée en ce que ϕ_H comprend au moins un tensioactif TA sélectionné parmi les tensioactifs fluorés ioniques, non ioniques ou amphotère et leurs mélanges, de préférence parmi le groupe de composés comprenant :

- les perfluoroalkyles,
- les perfluorobétaïnes,
- les polyfluoroalcools éthoxylés,
- les polyfluoroalkyles d'ammonium,
- les agents tensioactifs dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s) saccharide(s) porteur(s) de cinq à six atomes de carbone et dont la partie hydrophobe contient un motif de formule $R_f(CH_2)_n-$, dans laquelle $n = 2 \text{ à } 20$ et R_f représente un motif perfluoroalkyle de formule C_mF_{2m+1} , dans laquelle $m = 1 \text{ à } 10$;
- les polyélectrolytes présentant des groupements latéraux perfluoroalkyles gras ;

TA ayant, par ailleurs, un indice de réfraction $n_{TA} \leq 1,5$, de préférence $\leq 1,43$.

Par agent tensioactif fluoré, on entend, comme cela est parfaitement connu en soi, un composé formé d'une partie perfluorocarbonée aliphatique, comprenant au moins trois atomes de carbone, et une partie hydrophile, ionique, non ionique ou amphotère. La partie perfluorocarbonée d'au moins trois atomes de carbone peut représenter, soit l'ensemble, soit une fraction seulement de la partie fluorocarbonée de la molécule. Concernant ce type de composé, on trouve dans la littérature un grand nombre de références. L'homme du métier pourra se reporter notamment à FR-A-2 149 519,

WO-A-94 21 233, US-A-3 194 767, l'ouvrage "Fluorinated Surfactants", Erik Kissa, Editeur Marcel Dekker Inc. chapitre 4, notamment tableaux 4.1 et 4.4. On peut citer, en particulier, les produits vendus par la société DU PONT CHEMICALS sous la dénomination ZONYL®, par exemple FSO, FSN, FS-300, FSD, ainsi que les

5 tensioactifs fluorés de dénomination FORAFAC® distribués par la société ELF ATOCHEM et les produits vendus sous la dénomination FLUORAD® par la Société 3M.

Parmi ces tensioactifs, on citera, en particulier, les composés perfluoroalkylés anioniques, cationiques, non-ioniques et amphotères, et parmi eux, plus

10 particulièrement, les tensioactifs de la classe des ZONYL® commercialisés par DU PONT, e.g. :

- $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$ (anionique),
 - $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ (non-ionique),
 - $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SCH_2CH_2N^+(CH_3)_3CH_3SO_4^-$ (amphotère),
 - 15 • $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH(OCOCH_3)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CO_2^-$ (amphotère),
- commercialisés par DU PONT respectivement sous les dénominations ZONYL® FSA, ZONYL® FSO, ZONYL® FSC et ZONYL® FSK.

On peut encore préciser à leur propos :

- ZONYL® FSO 100 : CAS 65545-80-4, (non-ionique) 99 à 100 %, le reste
- 20 étant du 1,4-dioxane
- ZONYL® FSN : CAS 65545-80-4, 99 à 100 %, le reste étant de l'acétate de sodium et du 1,4-dioxane
- ZONYL® FS-300 : CAS 65545-80-4, 40 %, le reste étant de 1,4-dioxane (< 0,1%) et de l'eau
- 25 - ZONYL®FSD : CAS 70983-60-7 30 %, (cationique), le reste étant de l'hexylèneglycol (10 %), du chlorure de sodium (3 %) et de l'eau (57 %).

On peut encore citer :

- les perfluoroalkyl bétaines (amphotères) telles que celle commercialisée par ELF-ATOCHEM sous la dénomination FORAFAC 1157, les polyfluoroalcools
- 30 éthoxylés (non-ioniques), tels que celui commercialisé par ELF-ATOCHEM sous la dénomination FORAFAC 1110 D, les sels polyfluoroalkyl d'ammonium (cationiques), tels que celui commercialisé par ELF-ATOCHEM sous la dénomination FORAFAC 1179 ;
- les agents tensioactifs dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s)
- 35 saccharide(s) contenant de 5 à 6 atomes de carbone (motifs dérivés de sucres comme le fructose, le glucose, le mannose, le galactose, le talose, le gulose, l'allose, l'altose, l'idose, l'arabinose, le xylose, le lyxose et/ou le ribose) et dont la

- partie hydrophobe contient un motif de formule $R_F(CH_2)_n$, où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et R_F représente un motif perfluoroalkyle de formule C_mF_{2m+1} avec m pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 4 à 8, choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus : on peut mentionner les
- 5 monoesters d'acides gras perfluoroalkylés et de sucres comme l' α,α -trehalose et le sucrose, la fonction monoester pouvant être représentée par la formule $R_F(CH_2)_nC(O)$, où n peut aller de 2 à 10 et R_F représente un motif perfluoroalkyle de formule C_mF_{2m+1} avec m pouvant aller de 4 à 8, décrits dans JAOCS, Vol. 69, no. 1 (janvier 1992) et choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies
- 10 ci-dessus ;
- les polyélectrolytes présentant des groupements latéraux perfluoroalkyles gras tels que les polyacrylates présentant des groupements $R_F(CH_2)_n$ où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et R_F représente un motif perfluoroalkyle de formule C_mF_{2m+1} avec m pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 4 à 8, choisis parmi
- 15 ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus : on peut mentionner les polyacrylates présentant des groupements $-CH_2C_7F_{15}$ décrits dans J. Chim. Phys. (1996) 93, 887-898 et choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus.

Selon une caractéristique préférée de ce quatrième mode de réalisation, la dispersion

20 est caractérisée par une concentration en TA, exprimée en % en poids par rapport à ρ_s , est la suivante :

$$0,5 \leq [TA] \leq 10$$

$$\text{de préférence, } 1 \leq [TA] \leq 6.$$

Naturellement, TA peut être constitué par un ou plusieurs tensioactifs fluorés associés

25 à d'autres tensioactifs, sans que cela ne nuise à la transparence de l'élastomère final.

De la même façon que l'on sélectionne des tensioactifs ayant un indice de réfraction n_{TA} abaissé et proche de celui de la phase silicone, pour tirer vers le bas l'indice n_H de φ_H , il est envisageable, suivant d'autres modes de réalisation, de sélectionner les constituants de φ_H parmi ceux ayant un indice de réfraction peu élevé

30 et donc de nature à abaisser l'indice global n_H .

Par ailleurs, la présente invention englobe également le cas selon lequel on aurait une dispersion où au moins l'un des constituants de la phase silicone φ_s serait choisi pour son indice de réfraction suffisamment proche de n_H et au moins l'un des constituants de la phase hydrophile non silicone φ_H serait choisi pour son indice

35 suffisamment bas pour être proche, voire inférieur ou égal à n_s .

La dispersion silicone aqueuse, selon les modes de réalisation préférés définis ci-dessus, permet d'obtenir un élastomère final satisfaisant au cahier des

charges et, en particulier, ayant des caractéristiques de transparence tels que le coefficient d'extinction ϵ exprimé en mm^{-1} est ≤ 1 , de préférence $\leq 0,8$, respectivement pour $|n_H - n_S| \leq 0,05$ et pour $|n_H - n_S| \leq 0,04$.

Cette transparence est obtenue nonobstant la présence d'une charge, de préférence silicique, indispensable à l'amélioration des propriétés mécaniques de l'élastomère final.

Suivant des modes de réalisation plus préférés encore, la dispersion est caractérisée par la composition suivante en parties en poids sur sec :

- 100 d'au moins un POS A1 du genre huile silicone polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée,
ou
d'au moins un POS A2 du genre huile silicone copolymère α,ω -dihydroxylée :
 - ◇ à motifs diméthylsiloxane et à motifs diphenylsiloxane,
 - ◇ à motifs méthyl-alkylstyrylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane,
 - ◇ à motifs méthyl-octyl ou dodécylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane,
 - ou
 - ◇ à motifs méthyl-phénylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane ;
- 0 à 10 d'au moins un promoteur d'adhérence B et/ou B' choisi parmi les oligomères ou résines silicone aminées comprenant des motifs siloxyles D, T et/ou Q, éventuellement M, au moins partie des motifs D, T, M étant porteurs d'une ou plusieurs fonctionnalités amines D(N) et/ou T(N) et/ou M(N),
et/ou
parmi les POS linéaires hydroxylés et/ou résines silicone hydroxylées, de préférence parmi les résines du genre T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH), MDQ(OH) et leurs mélanges ;
- 0 à 10 d'au moins un réticulant D choisi :
 - ◇ parmi les résines silicone hydroxylées, de préférence parmi les résines du genre T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH), MDQ(OH) et leurs mélanges, ces résines ayant des siliciums substitués par des radicaux vinyle, et/ou phényle et/ou trifluoro-3,3,3-propyle et/ou alkyle linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 (avantageusement C_1),

- et/ou les silices ;
- 0 à 5 d'au moins un alcoxyasilane E de formule $R^{b}_{3-t}Si(OR^a)_t$ avec R^a tel que défini supra, R^b = (cyclo)alkyle ou alcényle en C_1 - C_6 , éventuellement substitué, et t = 1, 2 ou 3 ;
- 5 → 0 à 30 d'au moins un solvant S^a du POS A formé, de préférence, par un (co)polymère d'alkylbenzène ;
- 0 à 2 d'au moins un catalyseur C de condensation,
- 0,5 à 10 d'au moins un tensioactif TA,
- 2 à 20 d'au moins une charge siliceuse CH, de préférence
- 10 sélectionnée parmi les produits suivants : silice précipitée ou non, silice colloïdale ou en poudre et les mélanges de ces produits,
- 0 à 20 d'au moins un additif silicié AS, tel que du silicate de soude ou de l'organosilicate,
- avec la condition selon laquelle au moins l'un des composants D, B,
- 15 B' ou E est présent dans la composition.

Les charges CH mises en œuvre peuvent être, par exemple, des charges CH siliceuses renforçantes.

De telles charges siliceuses ont une granulométrie généralement comprise entre

20 quelques nanomètres et 300 μm et une surface BET supérieure à 50 m^2/g .

Ces charges siliceuses sont choisies e.g. parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges.

Ces silices sont bien connues, elles sont utilisées, en particulier, comme charges dans les compositions élastomères de silicone, vulcanisables à chaud en un caoutchouc de

25 silicone. Ces silices présentent une taille moyenne de particules, généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET de préférence comprise entre 100 et 350 m^2/g .

On peut, éventuellement, utiliser également (à faible dose) des charges siliceuses semi-renforçantes, telles que des terres de diatomées, du quartz broyé, ou éventuellement

30 une alumine hydratée ou un dioxyde de titane, sous réserve que de telles charges soient suffisamment fines pour ne pas nuire à la transparence (charges nanométriques).

On utilisera, de préférence, des silices colloïdales se présentant sous forme de fines particules de silices (inférieures ou égales à 100nm) prédispersées dans l'eau, ou des

35 nanolatex de polymères organiques (non silicone) tels que revendiqués dans la demande PCT WO-A-97/47 687.

Ces charges CH sont introduites dans l'émulsion sous forme de poudre sèche ou sous forme de dispersions colloïdales, par exemple par simple mélange.

Outre les tensioactifs fluorés définis ci-dessus, on peut mettre en œuvre des tensioactifs TA non fluorés qui sont, par exemple, sélectionnés parmi les sels des métaux alcalins des acides hydrocarbonés aromatiques sulfoniques ou alkylsulfuriques et les agents tensioactifs non ioniques préférés sont les alkylphénols polyoxyéthylénés ou les alcools gras polyoxyéthylénés.

La quantité de tensioactif utilisable est celle couramment mise en œuvre pour la mise en émulsion telle que décrite en particulier dans les brevets précités et dans le brevet US-A-2 891 920.

Les tensioactifs non ioniques (de préférence), ioniques ou amphotères, peuvent être employés seuls ou en mélange entre eux.

Divers additifs peuvent être rajoutés aux dispersions selon l'invention. Ces additifs permettent de modifier leurs propriétés et celles des élastomères finaux.

Ainsi, la dispersion comporte, éventuellement en outre, au moins un dispersant F, et/ou au moins un plastifiant G, et/ou au moins un antifongique H, et/ou au moins un antimousse I, et/ou au moins un stabilisant ou épaississant J, et/ou au moins une base K, et/ou un pigment ou colorant L (minéraux ou organiques).

Les dispersants F peuvent être constitués, par exemple, par des polyacrylates de sodium et ou par l'hexamétaphosphate de sodium.

Les plastifiants G sont choisis, de préférence, parmi les huiles silicones non réactives (bloquées) et/ou parmi les produits réhausseurs de l'indice n_s de ϕ_s (solvants S_a et S), tels que ceux décrits ci-avant et, en particulier, les alkyles benzènes et, notamment, ceux décrits dans la demande de brevet FR 2 446 849.

Les agents stabilisants ou épaississants J peuvent être la carboxyméthylcellulose ou la gomme xanthane.

A titre d'exemples de pigments ou colorants L, on peut citer :

le noir de carbone, l'oxyde d'aluminium, la vermiculite expansée ou non, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte et leurs mélanges.

Selon une modalité préférée de l'invention, la dispersion aqueuse silicone réticulable en un élastomère adhérent est une émulsion huile dans eau chargée, dont l'extrait sec est supérieur ou égal à 40 % poids, de préférence à 80 % poids et, plus préférentiellement encore, compris entre 80 % et 95 % en poids.

Selon une variante avantageuse, la dispersion de l'invention telle que définie ci-dessus est, en outre, caractérisée en ce qu'elle comprend des gouttelettes de

phase dispersée silicone φ_s se présentant sous une forme au moins partiellement réticulée.

La dispersion peut être stockée sous cette forme, avant utilisation, dans un conditionnement approprié, à l'abri de l'air (tel que e.g. une cartouche d'application de mastic). Et ce n'est qu'après application sur un support que les gouttelettes de φ_s fusionnent par coalescence pour former un matériau homogène, qui termine ensuite sa transformation en élastomère par réticulation et élimination d'eau (évaporation).

Les dispersions selon l'invention conviennent plus particulièrement dans l'industrie du bâtiment, à la réalisation de mastics, de calfeutrage et matériaux d'étanchéité, tels que des joints ou bien encore pour préparer des films, revêtements ou autres couches minces.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de préparation de la dispersion, telle que définie supra. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement, à réaliser une émulsion d'au moins une partie de la phase silicone φ_s dans une phase aqueuse contenant au moins une partie de la phase hydrophile φ_H et/ou de l'eau, à l'aide de moyens d'agitation mécanique.

Ainsi, conformément à l'invention, la phase silicone φ_s , que l'on émulsifie dans la phase aqueuse, comprend tout ou partie de ses constituants [(A), (B), (Sa), (S), (D), (E) - entre autres] avant qu'intervienne l'étape d'émulsification proprement dite (mélange / homogénéisation - agitation) avec la phase aqueuse.

Selon un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on émulsifie une phase silicone φ_s comprenant seulement au moins une partie du POS A avec la phase aqueuse comportant tout ou partie de la phase hydrophile non-silicone φ_H [(TA) ; (B'), (C), (CH) - entre autres -] et une faible quantité d'eau. Cette émulsification en phase concentrée (5 à 10 % en poids d'eau par rapport à la masse totale d'huile POS A mise en oeuvre) est suivie de l'incorporation ou des incorporations successives ou non des autres composants des phases φ_s et φ_H et de l'eau.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, on prépare, d'une part, la phase silicone φ_s par mélange de tous ces constituants, et d'autre part, la phase hydrophile φ_H par mélange de tous ces constituants, puis on procède ensuite à l'émulsification de φ_s dans φ_H en incorporant également l'eau.

Toutes les autres variantes de préparation de la dispersion sont envisageables. Il est ainsi possible de mélanger tout d'abord le POS A et une partie du réticulant D, de procéder ensuite à l'émulsification avec la phase aqueuse comprenant tout ou partie de φ_H et tout ou partie de l'eau. L'incorporation du reste des

constituants de φ_s et éventuellement de φ_H et de l'eau, dans l'émulsion se déroulant ensuite selon une ou plusieurs additions.

En tout état de cause, il est préférable que la charge CH de φ_H soit ajoutée au mélange après l'émulsification.

5 L'émulsification est avantageusement réalisée à l'aide de moyens d'homogénéisation et d'agitation traditionnels, tels que, par exemple, des malaxeurs, des mélangeurs planétaires, des broyeurs colloïdaux, des extrudeuses du type mono- ou baxis, ou des homonénéiseurs, à une température comprise par exemple entre 10 et 50 °C.

10 Le pH est éventuellement ajusté entre 4 et 13 par ajout d'acide ou de base organique ou minérale (e. g. potasse, amine).

La dispersion finale obtenue est homogénéisée, puis dégazée, elle est ensuite conditionnée en emballage étanche à l'air et à la vapeur d'eau.

15 Pour l'application mastic et/ou matériaux d'étanchéification/hydrofugation, l'extrait sec de la dispersion est, de préférence, compris entre 80 et 95 % en poids.

S'agissant de l'application revêtement, film ou peinture réticulable en couche mince, cet extrait sec est, avantageusement, compris entre 40 et 75 % en poids.

20 Les préparations décrites ci-dessus correspondant à l'obtention d'un système précurseur de la forme réticulée de la dispersion de l'invention, ledit précurseur se présentant sous forme monocomposant réticulable par élimination d'eau, par exemple grâce au séchage résultant d'une mise dans des conditions ambiantes.

Le système précurseur préféré selon l'invention est du type monocomposant.

25 Mais il peut, également, être pluricomposants, par exemple bicomposants réticulables par mélange des composants juste avant l'application.

30 Un système bicomposant est formé par deux parties P1, P2 distinctes, destinées à être mélangées pour former la dispersion, l'une de ces parties P1, P2 contenant l'huile A et l'autre l'agent réticulant, le catalyseur F étant, éventuellement présent dans l'une seulement des parties P1, P2.

35 L'invention a également pour objet tous les produits finaux, dont notamment les mastics, les matériaux ou les revêtements d'étanchéification/hydrofugation transparents et adhérents, les films, peintures ou revêtements semi-épais comprenant la dispersion et/ou l'élastomère réticulé obtenu par séchage de cette dispersion.

L'invention vise également l'élastomère silicone au moins partiellement réticulé, tel que défini ci-dessus, en ce qu'il est obtenu à partir de la dispersion selon l'invention, de préférence selon une réticulation par condensation.

Grâce à leur transparence, les dispersions et les élastomères réticulés selon l'invention sont de nature à offrir de nombreux débouchés dans le domaine des mastics, des matériaux d'étanchéification, des matériaux pour former des revêtements en couches minces, des films, des peintures entre autres. Cette transparence est d'autant plus intéressante qu'elle est obtenue sans préjudice aux autres spécifications des produits considérés. Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention et d'en saisir tous ses avantages, ainsi que ses variantes de réalisation.

EXEMPLES

Nota : tous les indices de réfraction sont donnés à 25 °C .

EXEMPLE 1 :

- Préparation dans un bécher (et à l'aide d'une agitation raclante) d'un mélange de 700 g d'huile **POS A1 48 V 135 000** de **RHODIA SILICONES** (huile silicone polydiméthylsiloxane (α,ω -dihydroxylée, viscosité = 135 000 mPa.s, titrant environ 300 ppm d'OH en poids, d'indice $n = 1,404$), de 14 g d'une résine silicone hydroxylée - réticulant D - (Résine 4509 de **RHONE POULENC**, à motifs MDT et à 0,5 % en poids de groupements OH, indice de réfraction $n = 1,4114$) et de 140 g de solvant **Sa** de **PROGILIN P155** (alkylbenzène de la société **CHEVRON**, indice de réfraction $n = 1,4845$). L'indice de réfraction de la phase silicone φ_s (ou mélange huileux) ainsi préparée, est de $n_s = 1,4191$.
- Introduction dans un réacteur IKA de 1,5 litre (muni d'une pale raclante, entraînée par un moteur Eurostar-controlvisc P7 de IKA, et dont le socle est refroidi par circulation d'eau froide), de 20,6 g de Rhodasurf ROX - **tensioactif TA** - (solution à 85 % d'alcool gras éthoxylé de **RHODIA**, et dont la matière sèche présente un indice de réfraction égal à 1,458), et d'une première fraction de 29,1 g de charge **CH Ludox TM 50** (sol aqueux à 50 % de silice colloïdale de la Société **DUPONT**, présentant une surface spécifique de 130 m²/g et une granulométrie moyenne de 22 nm). Agitation pendant 10 minutes à 100 tours/min.

- 5 • A l'aide d'une ampoule de coulée, introduction progressive et sous agitation (150 tours/min) de la phase silicone φ_s précédente dans le réacteur IKA contenant le tensioactif TA, la silice CH et l'eau. La durée totale de la coulée est de 6 heures, la température variant de 19,6 à 24 °C. L'émulsion huile/eau obtenue présente une granulométrie moyenne de 0,80 μm et une granulométrie médiane de 0,73 μm (mesures faites au COULTER LS130 de la Société COULTRONICS).
- 10 • La vitesse d'agitation est réduite à 100 tours/min et on coule en 15 min et sous agitation une 2^{ème} fraction de Ludox TM 50 (146 g), puis en 15 min 68,1 g d'eau déminéralisée (eau de dilution).
- La température dans la masse est de 24,6 °C.
- 15 • On ajoute finalement 28 g de **promoteur d'adhérence B'**. On agite 10 min, puis on ajoute 7 g de **catalyseur C** = émulsion aqueuse titrant 38 % de dilaurate de dioctylétain (stabilisée à l'alcool polyvinylique), et on agite encore 10 min.

 Le promoteur B' est une solution aqueuse de résine T(OH) aminée préparée en réalisant une solution aqueuse à 40 % de gamma-aminopropyl triéthoxysilane, puis stripping de l'éthanol formé par hydrolyse. La solution est parfaitement limpide et

20 présente un extrait sec de 23 %. Il s'agit d'un mélange d'oligomères contenant de 4 à 10 silicium et ayant une teneur en NH_2 de 2,9 % ($\pm 0,3$ %). Sa viscosité à 25 °C est de 4 cst (± 1 cst).
- 25 • Le mastic est alors débullé par agitation pendant 10 min sous un vide de 30 mbars, puis conditionné dans une cartouche en polyéthylène étanche à la vapeur d'eau. Il présente un extrait sec de 84 % .

EVALUATIONS :

Un mois après préparation, le mastic est étalé sur des cartes de contraste 24/5 de la

30 Société ERICHSEN comportant un fond noir et un fond blanc, avec un racle calibré ou à l'aide de cadres d'épaisseur calibrée, de manière à réaliser un film d'épaisseur variable qu'on laisse sécher pendant 30 jours dans une salle conditionnée à 23 °C et à 50 % d'humidité relative. L'épaisseur e du film sec est mesurée à l'aide d'un Palmer.

 On mesure alors le niveau de transparence à l'aide d'un spectrocolorimètre Sensor 2

35 de la Société ACS préalablement étalonné au moyen d'un cache opaque et de plaques de réflexion blanche et grise. Après avoir mesuré le signal réfléchi par le film déposé sur fond blanc puis sur fond noir, l'appareil calcule le pouvoir couvrant du film défini

par le contraste-ratio R , qui peut varier entre 0 dans le cas des films parfaitement transparents (non couvrants) et 100 % dans le cas des films opaques (totalement couvrants). On définit la transmittance T par : $T = 100 - R$. *Nota* : la valeur de R dépendant de l'épaisseur, plusieurs films d'épaisseur voisine de 2 mm ont été réalisés et la valeur de R pour une épaisseur de 2 mm est obtenue par intrapolation linéaire des valeurs mesurées aux épaisseurs les plus proches de 2 mm.

Connaissant d'après la composition des mélanges la concentration volumique C en espèces hydrophiles (anhydres) dans le film sec, on peut calculer le coefficient d'extinction ε par mesure de T et de l'épaisseur du film e , qui est donné par l'expression : $\varepsilon = (\log(100/T))/(e.C)$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après (à noter que la valeur du coefficient d'extinction est en principe indépendante de l'épaisseur, pour des épaisseurs peu différentes de 2 mm). On remarquera que le tableau 1 comporte, à titre comparatif, le $|n_H - n_S|$ et l' ε obtenus dans les exemples 5 et 6 de l'EP-A-0 542 498.

On mesure aussi, dans le cas du film obtenu par séchage de la dispersion aqueuse, les propriétés mécaniques suivantes (consignées dans le tableau 2 ci-après) :

- la dureté Shore A selon la norme ASTM-D-2240,
- la résistance à la rupture (en MPa) selon la norme AFNOR-T 46 002 correspondant à ASTM-D 412,
- l'allongement à la rupture (en %) selon AFNOR-T 46 002,
- le module élastique à 100 % d'allongement (en MPa) selon la norme AFNOR-T 46 002.

EXEMPLE 2 :

On reproduit l'exemple 1, mais en utilisant 800 g d'huile 48V135000, 16 g de résine 4509 et 240 g

d'alkylat. L'émulsification est réalisée avec la même méthode, en coulant sous agitation le mélange huileux précédent dans un mélange aqueux constitué par 23,5 g de TA = ROX et 33,2 g de charge CH = Ludox TM50.

La formulation du mastic est réalisée comme dans l'exemple 1, mais avec 166,8 g de charge CH = Ludox (2^{ème} fraction), 93 g d'eau de dilution, 32 g de **promoteur B'** selon l'exemple 1 et 8 g de **catalyseur C** = émulsion de sel d'étain (exemple 1).

Dans cet exemple, l'indice de réfraction de la phase silicone (H48 + Résine + alkylat) est égal à 1.425 et la granulométrie moyenne de l'émulsion est de 1 μ m (avec une médiane de 1,1 μ m). L'extrait sec final du mastic est de 84 %.

EXEMPLE 3 (CONTRE-EXEMPLE) - ESSAI TEMOIN AVEC POS A1 = HUILE 48 SANS ALKYLAT SA :

On reproduit l'exemple 1, sans ajouter de Sa =alkylat. Les quantités respectives sont de :

- 5 • 206,7 g d'huile A1 48V135 000, 2,1 g de résine D 4509, 6,1 g de Rhodasurf ROX, 5,5 g d'eau déminéralisée pour réaliser une émulsion de 1 μ m .
- à laquelle sont ajoutés 51,7 g de CH = Ludox TM50, 6,7 g d'eau de dilution, 13,4 g de promoteur B' (identique à celui de l'exemple 1) et 0,7 g d'émulsion catalysante.

Dans cet exemple, l'indice de réfraction de la phase silicone (POS A1 + résine D) est égal à 1,404.

EXEMPLE 4 :

- 15 On introduit dans le réacteur IKA 500 g d'un copolymère silicone α,ω - dihydroxylé, de viscosité égale à 124 000 mPa.s et constitué par 10 % en poids de motifs Ph_2SiO et 90 % de motifs Me_2SiO . On ajoute à ce copolymère A2 (d'indice $n = 1,4233$) 10 g de résine D 4509, 14,7 g de DA = Rhodasurf ROX et 20,8 g de Ludox TM50 (1^{ère} fraction). Dans cet exemple, l'indice de réfraction de la phase silicone φ_s (Huile silicone A2 + Résine D) est de $n_2 = 1,4231$. Le mélange est cisailé pendant 2 heures à 150 trs/min (avec circulation d'eau froide dans le socle du réacteur) ce qui permet d'obtenir une émulsion huile/eau de 0,67 μ m de granulométrie moyenne. Pendant cette opération la température de la masse s'est élevée de 24,8 à 26 °C.

- 20 On ajoute à l'émulsion 104,3 g de CH = Ludox TM50 (2^{ème} fraction), 29,6 g d'eau déminéralisée, 20 g de promoteur B' (exemple 1) et 5 g d'émulsion C de dilaurate de dioctylétain en respectant une durée d'agitation de 15 min entre chaque ajout, puis on débulle le mastic sous vide et sous agitation modérée (comme dans l'exemple 1). L'extrait sec du mastic final est de 84 %.

EXEMPLE 5 :

- 30 On reproduit l'exemple 1, mais en remplaçant l'huile A2 48VI 35000 par 400 g du copolymère A2 silicone utilisé dans l'exemple 4 que l'on mélange avec 20 g de résine D 4509 et 90 g de Sa = alkylat. L'émulsification de ce mélange est réalisée par coulée sous agitation dans un mélange constitué de 11,8 g de TA = Rhodasurf ROX et de 16,6 g de CH = Ludox TM50 (1^{ère} fraction).

Dans cet exemple, l'indice de réfraction de la phase silicone φ_s (huile silicone + résine + alkylat) est égal à 1.4355 et la granulométrie moyenne de l'émulsion est de 1 μ m .

On ajoute à l'émulsion 83,4 g de OH Ludox TM50 (2^{ème} fraction), 43,1 g d'eau déminéralisée, 16 g de promoteur B' (exemple 1) et 4 g d'émulsion C de dilaurate de dioctylétain. L'extrait sec du mastic final est de 84 %.

5 EXEMPLE 6 :

- On reproduit l'exemple 5, mais en remplaçant le copolymère silicone A2 utilisé dans l'exemple 5 par 700 g d'un copolymère A₂' silicone α,ω -dihydroxylé, de viscosité égale à 12 500 mPa.s et constitué par 15 % en poids de motifs Ph₂SiO et 85 % de motifs Me₂SiO ($n = 1,433$), que l'on mélange avec 14 g de résine D 4509 et 140 g de SA alkylat. L'émulsification est réalisée par coulée sous cisaillement de ce mélange sur un pied de cuve constitué par un mélange de 20,6 g de Rhodasurf ROX et de 29,1 g de Ludox TM50 (1^{ère} fraction). Dans cet exemple, l'indice de réfraction de la phase silicone φ_s (huile silicone A2 + résine D + Sa = alkylat) est égal à 1,442 et la granulométrie moyenne de l'émulsion est de 0,74 μm .
- 15 On ajoute à l'émulsion 146 g de CH = Ludox TM50 (2^{ème} fraction), 68,1 g d'eau déminéralisée, 28 g de promoteur B' (exemple 1) et 7 g d'émulsion C de dilaurate de dioctylétain. L'extrait sec du mastic final est de 84 %.

EXEMPLE 7 :

- 20 On reproduit l'exemple 5, mais en remplaçant le copolymère silicone A2 utilisé dans l'exemple 5 par 800 g d'un copolymère A2" silicone α,ω -dihydroxylé, de viscosité égale à 180 000 mPa.s et constitué par 15 % en poids de motifs MePhSiO et 85 % de motifs Me₂SiO ($n = 1,423$), que l'on mélange avec 40 g de résine D 4509 et 180 g de Sa = alkylat. L'émulsification de ce mélange est réalisée en le coulant sous cisaillement
- 25 sur un mélange constitué par 23,5 g de TA Rhodasurf ROX et de 33,2 g de CH = Ludox TM50 (1^{ère} fraction). Dans cet exemple, l'indice de réfraction n_s de la phase silicone φ_s (huile silicone A2" + résine D + Sa = alkylat) est égal à 1,435 et la granulométrie moyenne de l'émulsion est de 1 μm .
- On ajoute à l'émulsion 166,8 g de CH = Ludox TM50 (2^{ème} fraction), 86,2 g d'eau déminéralisée, 32 g de B' et 8 g d'émulsion C de dilaurate de dioctylétain. L'extrait sec
- 30 du mastic final est de 84 %.

EXEMPLE 8 :

PREPARATION DE L'EMULSION EMI (NON CHARGEE) :

- 35 • Introduction dans le réacteur IKA de 1,5 litre, muni d'une pale raclante et d'un refroidissement par circulation d'eau froide, de 600 g d'huile POS A2 48 V 135000

- puis de 6 g de la résine D 4509. L'indice de réfraction de ce mélange silicone à 25 °C est égal à 1,404.
- Addition de 33,5 g de tensioactif TA fluoré non ionique (Zonyl FSO 100 de la Société DUPONT), dont l'indice de réfraction à 23 °C est de 1,397.
- 5 • Addition de 36 g d'eau déminéralisée, puis malaxage pendant 30 min à 150 tours/min, puis pendant 30 minutes à 200 tours/min, afin de réaliser l'émulsion par inversion de phases et l'affinage de la granulométrie. La température a été maintenue à 23 °C.
- La vitesse d'agitation est réduite à 100 tours/min et on coule en 15 min et sous agitation 65,3 g d'eau déminéralisée.
- 10 • L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 3,15 μ m (mesures faites au COULTER LS1 30 de la Société COULTRONICS). La température dans la masse est de 19,3 °C
- La vitesse d'agitation est réduite à 60 tours/min et on coule en 5 min et sous agitation 3 g de l'émulsion aqueuse titrant 38% de dilaurate de dioctylétain (stabilisée à l'alcool polyvinylique).
- 15 • L'émulsion est débullée par agitation pendant 5 min sous un vide de 30 mbars.
- Cette émulsion EM1 présente un extrait sec de 86 %.
- 20 *PREPARATION DE LA DISPERSION EM2 (EMULSION CHARGÉE) :*
 Dans le même réacteur IKA que précédemment on ajoute à 422,8 g d'émulsion EM1 précédente 85 g de CH LUDOX TM50, sous agitation à 60 tours/min pendant 5 min., puis l'émulsion est débullée par agitation pendant 5 min sous un vide de 30 mbars et conditionnée dans une cartouche en polyéthylène étanche à la vapeur d'eau.
- 25 La concentration en silice sèche dans l'émulsion ainsi obtenue (émulsion EM2) est alors de 8,4 % , et l'extrait sec de cette émulsion EM2 est de 80 %.

EXEMPLE 9 :

- Pour chacun des exemples précédents 1 à 8, on a tracé la courbe $\epsilon = f(|n_H - n_S|)$ donnée dans la **fig. 1** annexée.
- 30

ϵ est défini selon la loi de Lambert-Beer : $\log(1/T) = \epsilon \cdot e \cdot C$, où :

- C = fraction volumique totale des espèces, hydrophiles dans le film sec,
 - e = épaisseur du film sec (en nm),
 - T = transmittance du film irradié par une lumière blanche de
- 35 $400 < \lambda < 700$ nm.

Il apparaît que les valeurs $|n_H - n_S| \leq 0,04$ pour les exemples 1, 2, 4 à 8 déterminent un $\epsilon \leq 0,8$, synonyme de transparence élevée.

En revanche, le contre-exemple 3 donne un $|n_H - n_S| \approx 0,567$, correspondant à $\varepsilon = 1,848$. L'élastomère n'est pas transparent.

De même, cette **fig. 1** montre les points $\varepsilon = f|n_H - n_S|$ obtenus pour les exemples 5 et 6 de l'EP-A-0 542 498.

- 5 Il est évident que ces points sont hors du champ de l'invention et que les élastomères correspondants ne sont pas transparents.

TABLEAU 1 : TRANSPARENCE ET COEFFICIENT D'EXTINCTION DES FILMS

EXEMPLE	INDICE DE REFRACTION PHASE SILICONE	EPAISSEUR FILM SEC	R (%)	TRANSMITTANCE	ESPECES HYDROPHILES				PHASE HYDROPHILE
					CONCENTRATIONS VOLUMIQUES / FILM SEC (EN %)				
					C ₁	C ₂	C ₃	C	
	n _S	e (mm)		T (%)	(C _{13E8})	(SiO ₂)	(promoteur B)	C ₁ + C ₂ + C ₃	n _H
1	1,4191	2	19,6	80,4	1,904	3,89	0,49	6,28	1,4579
2	1,4247	2	17,5	82,5	1,75	2,58	0,45	5,78	1,4579
3	1,4041	2	49,5	50,5	2,32	4,74	0,97	8,03	1,4608
4	1,4231	2	21,6	78,4	2,3	4,71	0,6	7,61	1,4579
5	1,4351	2	9,5	90,5	1,83	3,73	0,47	6,03	1,4579
6	1,4423	2	9,2	90,8	1,9	3,89	0,49	6,28	1,4579
7	1,4347	2	10,6	89,4	1,83	3,73	0,47	6,03	1,458
8	1,4041	1,5	15,6	84,4	3,34 (Zonyl)	4,73	0	8,08	1,4281

TABLEAU 1 (SUITE)

EXEMPLE	DELTA N	COEFFICIENT D'EXTINCTION
	$n_H - n_S$	EPSILON
1	0,0388	0,754
2	0,0332	0,722
3	0,0567	1,846
4	0,0348	0,695
5	0,0228	0,359
6	0,0156	0,333
7	0,0233	0,403
8	0,024	0,608
EP 0 542 498	0,0616	2,65
EP 0 542 498	0,067	1,243

CARACTERISTIQUES	POS A	RETICULANT D	TA FLUORE	TENSIOACTIF TA	CH	PROMOTEUR B'	SOLVANT Sa
	HUILE 48	RESINE 4509	ZONYL FSO	C ₁₃ E ₈ sec	SiO ₂ sec	B' sec	ALKYLAT
Densité	1,098	1,098	1,36	0,98	2,4	1,398	0,86
Indices de réfraction	1,404	1,4114	1,397	1,458	1,45	1,52	1,4845

TABLEAU 2 : PROPRIETES MECANQUES

Exemple	RR(Mpa)	AR(%)	Mod.100%(Mpa)	Dureté(Sh.A)
1	0,34	235	0,19	13
2	0,29	276	0,13	10
3	0,44	274	0,21	15
4				
5				
6	0,16	112	0,14	11
7	0,33	265	0,14	11
8	0,54	326	0,31	15

REVENDICATIONS :

1 - Dispersion silicone aqueuse réticulable en un élastomère transparent, du type de celles comprenant :

- 5 (i) une phase silicone φ_s d'indice de réfraction n_s et comprenant :
- au moins un polyorganosiloxane (POS) A réticulable,
 - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence B silicié,
 - éventuellement au moins un réticulant D,
- avec la condition selon laquelle au moins l'un des constituants A, B, D de φ_s
- 10 est porteur d'au moins trois fonctions de réticulation par molécule,
- et éventuellement au moins un solvant S_s du POS A silicone(s),
- (ii) une phase hydrophile φ_H non-silicone, d'indice de réfraction n_H et comprenant au moins une charge CH, un tensioactif TA et, éventuellement, au moins un catalyseur et/ou au moins un promoteur d'adhérence B' hydrosoluble,
- 15 (iii) et de l'eau,

caractérisée en ce que :

$$|n_s - n_H| \leq 0,05,$$

de préférence, $|n_s - n_H| \leq 0,04$.

2 - Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est transformable en un élastomère transparent, cette transformation étant assortie d'une

20 élimination de l'eau, avantageusement par évaporation.

3 - Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée :

- en ce que le POS A est une huile polydiorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupements condensables ou hydrolysables $\equiv\text{SiOR}^a$, avec $R^a = \text{H}$ ou alkyle, $R^a = \text{H}$ étant tout spécialement préféré ;
 - en ce que le POS A est réticulable par condensation ou hydrolyse/condensation, éventuellement en présence d'un catalyseur C de condensation ;
 - et en ce que l'éventuel réticulant D comprend au moins une résine silicone hydroxylée et/ou alcoxylée et, éventuellement, au moins un alcoxysilane E fournisseur des extrémités $\equiv\text{SiOR}^a$ du POS A.
- 25
- 30

4 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un POS A1 dont l'indice de réfraction

35 n_{A1} est tel que $|n_{A1} - n_H| > 0,04$ et en ce que le POS A1 est associé à au moins un agent réhausseur de n_s , de préférence choisi parmi les solvants S_s du POS A1, cet

agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_S .

5 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un POS A2 d'indice de réfraction n_{A2} et choisi de telle sorte que $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$; le POS A2 appartenant ainsi, de préférence, à la famille des copolymères diorganosiloxaniques.

6 - Dispersion selon la revendication 5, caractérisée en ce que le POS A2, défini par $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$ est associé à au moins un agent réhausseur de n_S , de préférence choisi parmi les solvants S_a du POS A2, cet agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_S .

7 - Dispersion selon la revendication 3 ou la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un POS A1 dont l'indice de réfraction est tel que $|n_{A1} - n_H| > 0,04$ et au moins un POS A2 dont l'indice de réfraction est tel que $|n_{A2} - n_H| \leq 0,04$, et en ce que A1 et A2 sont au moins partiellement miscibles entre eux.

8 - Dispersion selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent rehausseur de n_S , de préférence choisi parmi les solvants S communs du POS A1 et du POS A2, cet agent réhausseur étant par ailleurs présent en proportions choisies de telle sorte qu'il soit miscible avec ϕ_S .

9 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ϕ_H comprend au moins un tensioactif TA sélectionné parmi les tensioactifs fluorés ioniques, non ioniques ou amphotère et leurs mélanges, de préférence parmi le groupe de composés comprenant :

- les perfluoroalkyles,
- les perfluorobétaïnes,
- les polyfluoroalcools éthoxylés,
- les polyfluoroalkyles d'ammonium,
- les agents tensioactifs dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s) saccharide(s) porteur(s) de cinq à six atomes de carbone et dont la partie hydrophobe contient un motif de formule $R_f(CH_2)_n$ dans laquelle $n = 2 \text{ à } 20$ et R_f représente un motif perfluoroalkyle de formule C_mF_{2m+1} , dans laquelle $m = 1 \text{ à } 10$;
- les polyélectrolytes présentant des groupements latéraux perfluoroalkyles gras ;

TA ayant, par ailleurs, un indice de réfraction $n_{TA} \leq 1,5$, de préférence $\leq 1,43$.

10 - Dispersion selon la revendication 9, caractérisée en ce que sa concentration en TA, exprimée en % en poids par rapport à ρ_S , est la suivante :

$$0,5 \leq [TA] \leq 10$$

de préférence, $1 \leq [TA] \leq 6$.

11 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par la composition suivante en parties en poids sur sec :

- 5 → 100 d'au moins un POS A1 du genre huile silicone polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée,
ou
d'au moins un POS A2 du genre huile silicone copolymère α,ω -dihydroxylée :
- 10 ◇ à motifs diméthylsiloxane et à motifs diphenylsiloxane,
◇ à motifs méthyl-alkylstyrylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane,
◇ à motifs méthyl-octyl ou dodécylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane,
- 15 ou
◇ à motifs méthyl-phénylsiloxane et à motifs diméthylsiloxane.
- 0 à 10 d'au moins un promoteur d'adhérence B et/ou B' choisi parmi les oligomères ou résines silicone aminées comprenant des motifs siloxyles D, T et/ou Q, éventuellement M, au moins partie des motifs D, T, M étant porteurs d'une ou plusieurs fonctionnalités amines D(N) et/ou T(N) et/ou M(N),
- 20 et/ou
parmi les POS linéaires hydroxylés et/ou résines silicone hydroxylées, de préférence parmi les résines du genre T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH), MDQ(OH) et leurs mélanges ;
- 25 → 0 à 10 d'au moins un réticulant D choisi :
- ◇ parmi les résines silicone hydroxylées, de préférence parmi les résines du genre T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH), MDQ(OH) et leurs mélanges, ces résines ayant des siliciums substitués par des radicaux vinyle, et/ou phényle et/ou trifluoro-3,3,3-propyle et/ou alkyle linéaires ou ramifiés en C₁-C₆ (avantageusement C₁),
- 30 ◇ et/ou les silices ;
- 35 → 0 à 5 d'au moins un alcoxysilane E de formule R^b_{3-t}Si(OR^a)_t avec R^a tel que défini supra, R^b = (cyclo)alkyle ou alcényle en C₁-C₆, éventuellement substitué, et t = 1,2 ou 3 ;

- 0 à 30 d'au moins un solvant S^a du POS A formé, de préférence, par un (co)polymère d'alkylbenzène ;
- 0 à 2 d'au moins un catalyseur C de condensation,
- 0,5 à 10 d'au moins un tensioactif TA,
- 5 → 2 à 20 d'au moins une charge siliceuse CH, de préférence sélectionnée parmi les produits suivants : silice précipitée ou non, silice colloïdale ou en poudre et les mélanges de ces produits,
- 0 à 20 d'au moins un additif silicié AS, tel que du silicate de soude ou de l'organosilicate,
- 10 avec la condition selon laquelle au moins l'un des composants D, B, B' ou E est présent dans la composition.

12 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comporte, en outre, au moins un dispersant F, et/ou au moins un plastifiant G, et/ou au moins un antifongique H, et/ou au moins un antimousse I, et/ou au moins un stabilisant ou épaississant J, et/ou au moins une base K, et/ou un pigment ou colorant L (minéraux ou organiques).

13 - Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend des gouttelettes de phase dispersée silicone ϕ_s se présentant sous une forme au moins partiellement réticulée.

20 14 - Procédé de préparation de la dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement, à réaliser une émulsion d'au moins une partie de la phase silicone ϕ_s dans une phase aqueuse contenant au moins une partie de la phase hydrophile ϕ_H et de l'eau, à l'aide de moyens d'agitation mécanique.

25 15 - Elastomère silicone, au moins partiellement réticulé, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir de la dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et/ou de la dispersion telle qu'obtenue par le procédé selon la revendication 14, de préférence selon une réticulation par condensation.

30 16 - Mastic, matériau d'étanchéification et/ou d'hydrofugation, film, peinture ou revêtement semi-épais, caractérisé en ce qu'il comprend de la dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et/ou de la dispersion telle qu'obtenue par le procédé selon la revendication 14 et/ou de l'élastomère selon la revendication 15.

1/1

FIG.1

