

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 485 404

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 12855**

- (54) Procédé de revêtement de pièces avec une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante et pièces ainsi obtenues.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 05 D 7/14, 7/24; C 08 J 3/24; C 08 K 5/09, 5/54;
C 08 L 83/04.
- (22) Date de dépôt..... 30 juin 1981.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 30 juin 1980, n° 164.611.

- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 53 du 31-12-1981.

- (71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

- (72) Invention de : Warren Roy Lampe.

- (73) Titulaire : *Idem* (71)

- (74) Mandataire : Philippe Rolland, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante à deux conditionnements, et plus particulièrement des compositions de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante à deux composants ou à deux conditionnements destinées au revêtement de pièces d'automobiles afin de les protéger de la corrosion.

Les compositions de caoutchouc de silicone vulcanisables à température ambiante à deux composants sont bien connues. En général, ces compositions comprennent un polymère de base de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 500 et 500.000 centipoises à 25°C ; un silicate d'alkyle ou le produit d'hydrolyse partielle d'un silicate d'alkyle utilisé comme agent de réticulation, et un sel métallique d'un acide carboxylique, le métal étant compris dans la classification périodique des éléments entre le plomb et le manganèse, utilisé comme catalyseur de durcissement. On peut également incorporer à cette composition des charges de renforcement ou d'extension. On peut citer par exemple parmi les charges de renforcement que l'on peut utiliser la silice fumée et la silice précipitée. On peut citer par exemple parmi les charges d'extension que l'on peut utiliser, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, la terre de diatomées, la silice broyée, etc. On peut citer parmi d'autres agents que l'on peut ajouter à la composition des agents d'anti-durcissement comme l'huile de ricin hydrogénée et des additifs auto-liants. On peut citer parmi les additifs auto-liants que l'on peut employer pour une composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante à deux composants, un silane à fonction amino comme le gamma aminopropyltriéthoxysilane. On trouvera un ensemble de ce type d'additif auto-liant, par exemple dans le brevet des E.U.A. n° 3.888.815.

Lorsqu'on prépare la composition, on conditionne normalement le polysiloxane à terminaisons silanol séparément de l'agent de réticulation et du sel métallique d'acide carboxylique que l'on conditionne habituellement avec l'agent de réticulation. On incorpore habituellement la charge et les autres constituants au polymère à terminaisons silanol. On

place donc habituellement le polymère de silanol, la charge et les autres constituants dans un conditionnement séparé et le silicate d'alkyle utilisé comme agent de réticulation et le sel métallique d'acide carboxylique dans un second conditionnement.

- 5 On forme ainsi une composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante à deux composants ou à deux conditionnements (appelée ci-après "composition de silicone R T V"). Lorsqu'on souhaite faire durcir la composition, on mélange simplement les deux composants et on les laisse durcir
- 10 à l'abri ou non de l'humidité atmosphérique pour obtenir un élastomère de silicone. Normalement, un revêtement non poisseux se formera de 20 à 60 minutes après le mélange des deux composants et leur application, et la composition mettra essentiellement de 24 à 72 heures pour durcir après le mélange. Pour
- 15 accélérer le durcissement de la composition, et en particulier pour obtenir un durcissement en profondeur, on peut incorporer à la composition de petites quantités d'eau dans l'un ou l'autre des deux conditionnements. On a réalisé des buses mélangeuses pour mélanger et appliquer simultanément les deux composants,
- 20 et les pulvériser sur diverses surfaces et, par exemple, sur des toits. On dissout également certaines de ces compositions de caoutchouc de silicone vulcanisables à température ambiante à deux composants dans des solvants hydrocarbonés organiques comme le cyclohexane, le cycloheptane, le cyclooctane, les essences
- 25 minérales, le toluène, c'est-à-dire que l'on dissout les deux composants dans des solvants et qu'on les applique à l'aide d'une buse de pulvérisation mélangeuse sur des surfaces pour former un revêtement mince. Dès que l'on pulvérise la composition, le solvant s'évapore progressivement et on voit la composition former une fine couche d'élastomère de silicone à température ambiante. On peut appliquer les deux composants après les avoir mélangés par pulvérisation, immersion ou au pinceau. Quelle que soit la façon dont on mélange et applique les deux composants, le mélange durcira pour se transformer en un
- 30 élastomère de silicone, et en fonction de la quantité de charge, du type de charge et des autres constituants que l'on aura ajoutés, il présentera la résistance à la traction voulue, et sera même dans une certaine mesure, résistant à l'abrasion.
- 35

Il présentera également des propriétés élastomériques d'un caoutchouc de silicone, un allongement appréciable, une bonne résistance au déchirement et une bonne dureté. On a traditionnellement utilisé ces compositions pour fabriquer, par exemple, 5 des moules de silicone dans lesquels on fabrique des pièces de matière plastique, grâce à la résistance au déchirement élevée et aux propriétés anti-adhésives de l'élastomère de silicone. On a utilisé ces compositions comme compositions d'enrobage ou 10 d'encapsulation à cause de leur résistance à l'humidité et aux éléments à l'état durci, ainsi qu'à cause de leur résistance à la dégradation par la lumière ultra-violette. Elles ont également été largement utilisées comme compositions pour toitures, 15 comme on l'a indiqué précédemment.

A un moment donné, on les a utilisées pour le revêtement de trottoirs ou de rues, mais la composition ne présentait pas à ce moment une résistance à l'abrasion suffisante pour être utilisée comme revêtement de rues. Ces compositions de silicone sont donc largement utilisées lorsqu'on souhaite un durcissement par vulcanisation à température ambiante, des propriétés physiques comprenant la résistance envers les éléments et 20 l'humidité, de bonnes propriétés électriques ainsi que des propriétés anti-adhésives ou de bonnes propriétés à température élevée aussi bien qu'à basse température.

On se rendra également compte que la composition est 25 relativement peu coûteuse à préparer, si on la compare à la plupart des compositions de caoutchouc de silicone R T V. On a utilisé ces compositions pour fabriquer des garnitures et des pièces d'automobiles résistant à l'huile. On n'a toutefois jamais étudié correctement ces compositions du point de vue de 30 leurs propriétés de résistance à la corrosion, pour autant qu'on le sache.

Récemment, à cause des restrictions d'énergie, on a demandé des voitures présentant des consommations de carburant de plus en plus faibles. Dans ce but, on a fabriqué des automobiles plus petites et plus légères. On a, en particulier, 35 fabriqué des pièces d'automobiles en métal moins épais, pour réduire le poids total de l'automobile. Il était souhaitable de diminuer le poids des automobiles et le poids des pièces

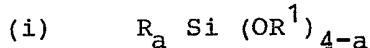
métalliques des automobiles pour diminuer ainsi la consommation de carburant de l'automobile. Il s'est donc avéré nécessaire de trouver le moyen de protéger l'automobile de la corrosion pendant une période de temps plus longue, comme le faisaient auparavant 5 les pièces métalliques plus lourdes. En même temps, il était souhaitable d'utiliser un revêtement qui soit relativement peu coûteux. Il faut noter que l'on doit comprendre, par relativement peu coûteux, que dans le passé les compositions R T V étaient trop chères pour être utilisées comme revêtement de pièces d'au- 10 tomobiles. Toutefois, comme le prix global de l'automobile a augmenté et que le prix de l'essence a également augmenté, beaucoup d'autres matériaux sont devenus compétitifs comme revête- 15 ments protecteurs de pièces métalliques de plus faible épaisseur destinées aux automobiles actuelles. On a donc essayé divers types de revêtements pour des pièces métalliques d'épaisseur 20 plus faible et, par exemple, le revêtement du dessous de l'au- tomobile pour le protéger de la corrosion ; le revêtement de tuyaux d'échappement pour les protéger de la corrosion ; et le revêtement de pots d'échappement et de silencieux pour les pro- téger de la corrosion.

Toutefois, bien que certains de ces revêtements, qui étaient les plus recommandés dans la mesure où ils protégeaient le métal sous-jacent de la corrosion, soient très légers, répondant ainsi aux exigences d'économie de carburant des automobiles 25 actuelles, ils présentaient néanmoins l'inconvénient d'être durs et fragiles, et de se casser ou de s'écailler lorsqu'ils étaient frappés par une pierre, ce qui exposait le métal sous- jacent aux éléments corrosifs. Il était donc très souhaitable de trouver un revêtement protecteur contre la corrosion dont 30 le coût soit compétitif avec celui des autres revêtements, et qui soit encore plus durable, résiste mieux aux chocs, dans la mesure où il adhère aux pièces métalliques et les protège de la corrosion.

Conformément à ce qui précède, la présente invention 35 met au point un procédé de revêtement d'une pièce d'automobile avec une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante comprenant :

(1) L'application sur la pièce d'automobile d'une couche mince

d'une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante à deux composants comprenant (A) 100 parties d'un polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 5 centipoises à 25°C, les groupes organo étant constitués par des radicaux hydrocarbonés monovalents ; (B) de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate d'alkyle répondant à la formule :



10 et de produits d'hydrolyse partielle du silicate, sachant que R et R' représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et que a est égal à 0 ou à 1 ; et (C) de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'un acide carboxylique, le métal étant compris dans la classification périodique des éléments 15 entre le plomb et le manganèse ; et
 (2) le durcissement de la couche de composition de caoutchouc de silicium à température ambiante en un élastomère de silicium.

On peut avantageusement utiliser ce procédé pour revêtir le dessous des véhicules et, en particulier, des automobiles pour les protéger de la corrosion, et on peut également utiliser les revêtements pour des tuyaux et des pots d'échappement, à l'extérieur et à l'intérieur de ceux-ci pour les protéger de la corrosion. Cela permet d'utiliser avantageusement des métaux de plus faible épaisseur pour la production de 25 ces pièces d'automobiles et pour le dessous des automobiles, ce qui abaisse le poids de l'automobile et diminue la consommation de carburant du moteur, comme on le souhaite généralement. Il faut noter que la présente invention concerne seulement l'utilisation des compositions de caoutchouc de silicium vulcanisables à température ambiante durcissables par condensation 30 à deux composants ou à deux conditionnements pour la production de ces revêtements. La présente invention se limite strictement à l'utilisation de ces compositions de silicium R T V à deux composants ou à deux conditionnements pour la production des 35 revêtements précédents, de la manière indiquée précédemment et que l'on décrira plus en détail ci-après.

La présente invention concerne le revêtement de pièces d'automobiles et, en particulier, de pots d'échappement

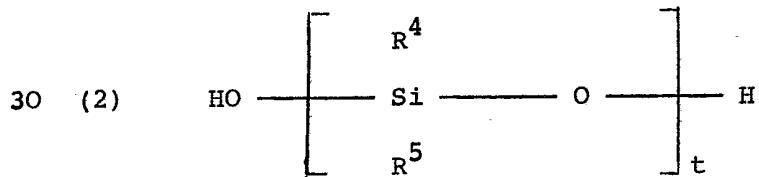
et de tuyaux d'échappement d'automobiles, avec une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante à deux composants. La composition R T V est du type à durcissement par condensation plutôt que du type à durcissement par 5 addition. On peut également revêtir le dessous de la voiture avec la composition R T V à deux composants ou conditionnée en deux parties de la présente invention pour empêcher le dessous de la voiture de rouiller ou d'être corrodé par des sels, par les éléments, ou d'autres constituants que l'on trouve sur les 10 grandes routes et, en particulier, sous les climats nordiques. Donc, pour enlever la glace et la neige des grandes routes pendant les mois d'hiver sous les climats nordiques, on déverse habituellement du sel sur la route. Cela forme avec l'eau et la neige un mélange salin très corrosif qui corrode et ronge 15 le métal du dessous de la plupart des automobiles. C'est particulièrement évident pour les automobiles récentes qui sont faites de métal de faible épaisseur. On a donc trouvé que l'on pouvait empêcher cette corrosion du métal en revêtant les 20 automobiles avec les compositions R T V durcissables par condensation à deux composants de la présente invention.

On ne peut pas utiliser directement ces revêtements organiques sur l'automobile à des températures supérieures à 260°C puisque le revêtement n'est pas parfaitement stable pour une utilisation continue au-dessus de cette température. On 25 peut utiliser les revêtements de la présente invention à des températures pouvant aller jusqu'à 260°C, de manière continue, si on incorpore des charges augmentant la résistance thermique à la composition et par exemple de l'oxyde de fer. Si on n'emploie pas ces charges augmentant la résistance thermique, 30 on pourra utiliser le revêtement à des températures pouvant aller jusqu'à 204°C. Donc, de la température à laquelle on pourra utiliser le revêtement de manière continue, dépendra l'étendue de son application aux dessous des voitures pour les protéger de la corrosion. Toutefois, on peut facilement appliquer ce revêtement sur les tuyaux d'échappement, les silencieux 35 et les pots d'échappement pour les protéger de la corrosion et, en particulier, pour revêtir la partie du tuyau d'échappement qui se trouve derrière le moteur à au moins 30,5 ou 61,0 cm de

celui-ci, puisque sur la partie du tuyau d'échappement qui est trop près du moteur et qui est portée continuellement à une température supérieure à 260°C, le revêtement se dégraderait probablement. La partie du tuyau d'échappement qui se trouve à 5 des températures de 260°C ou moins peut être avantageusement revêtue avec les revêtements de la présente invention, ce qui évitera sa corrosion.

Le revêtement de la présente invention comprend, comme constituant de base, 100 parties en poids d'un polymère 10 de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol, présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C, et de préférence entre 100 et 200.000 centipoises à 25°C, le groupe organo étant constitué par un radical hydrocarboné monovalent. Le groupe organo peut être, par exemple, choisi dans 15 le groupe constitué par des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, etc., des radicaux cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, etc. ; des radicaux aryles mononucléaires comme les groupes phényle, méthylphényle, etc., 20 des radicaux alcényles comme les groupes vinyle, allyle, etc., et des radicaux alkyles halogénés comme le groupe trifluoro-3,3,3 propyle. Le radical alkyle sera, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et on recommande également les groupes 25 phényle et vinyle.

Le polydiorganosiloxane à terminaisons silanol répond, de préférence, à la formule :



dans laquelle R⁴ et R⁵ représentent des radicaux hydrocarbonés monovalent et t est tel que le polymère de polydiorganosiloxane 35 présente une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C et, de préférence, une viscosité comprise entre 100 et 200.000 centipoises à 25°C. Les radicaux R⁴ et R⁵ peuvent représenter n'importe quels radicaux indiqués précédemment pour

les groupes organo du polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol.

On prépare les polymères de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol en mettant en équilibre les tétrasiloxanes cycliques appropriés avec des polymères de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol de masse molaire peu élevée, présentant une viscosité comprise entre 1 et 1.000 centipoises à 25°C en présence d'un hydroxyde de métal alcalin comme l'hydroxyde de potassium, utilisé comme catalyseur ou en présence d'un catalyseur acide comme l'acide toluène sulfonique ou de l'argile ayant subi un traitement acide. On peut citer comme exemple d'argile ayant subi un traitement acide, le produit vendu sous la marque Filtrol, par la Filtrol Corporation de Los Angeles. Californie. Lorsque le mélange de réaction est parvenu à l'équilibre, c'est-à-dire que l'on a obtenu un polymère de viscosité appropriée, en un rendement maximum d'environ 85 %, on refroidit le mélange de réaction et on neutralise le catalyseur basique avec un acide comme l'acide phosphorique ou un phosphate de silyle. Dans le cas où on a utilisé un catalyseur acide, on le neutralise avec une base.

Le procédé de préparation de ces polymères est bien connu dans la technique et ce qui précède n'en est qu'une description sommaire. Pour 100 parties de polymère de base de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol, et en particulier de celui répondant à la formule (2) ci-dessus, on peut utiliser de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate d'alkyle répondant à la formule (1), comme on l'a indiqué précédemment et des produits d'hydrolyse partielle d'un silicate. Dans la formule (1), a sera, de préférence, égal à 0. L'agent de condensation ou de réticulation le plus recommandé est l'orthosilicate de tétraéthyle et plus particulièrement un produit d'hydrolyse partielle de l'orthosilicate de tétraéthyle. On prépare ces silicates en faisant réagir un alcool approprié avec le chlorosilane approprié pour obtenir le silicate voulu. On a noté précédemment que dans la formule (1) a peut être égal à 1, mais qu'il est de préférence égal à 0. On utilise enfin comme catalyseur de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'acide carboxylique, le métal étant compris dans la

classification périodique des éléments entre le plomb et le manganèse. On recommande d'utiliser un sel d'étain comme l'oxyde de dibutyl étain, le néodécanoate de dibutyl étain, le dilaurate de dibutyl étain. Les acides carboxyliques que l'on peut utiliser dans le sel métallique d'acide carboxylique peuvent contenir de 1 à 20 atomes de carbone. On peut citer parmi les sels appropriés d'acides carboxyliques les ricinates, linoléates, stéarates, oléates, ainsi que les sels d'acides carboxyliques inférieurs comme les acétates, butyrates, octanoates, etc. On a trouvé que les sels métalliques de l'acide laurique étaient particulièrement efficaces. L'ion métallique du sel métallique est choisi dans le groupe constitué par le plomb, l'étain, le zirconium, l'antimoine, le fer, le cadmium, le baryum, le calcium, le titane, le bismuth et le manganèse.

On peut donc citer parmi les catalyseurs appropriés le naphténate d'étain, l'octonoate de plomb, l'octonoate d'étain, le stéarate de fer, l'oléate d'étain, l'octonoate d'antimoine, le butyrate d'étain, le laurate basique de dibutyl étain et le dilaurate de dibutyl étain. On recommande les sels d'étain et de plomb puisqu'ils sont généralement solubles dans les polydiorganosiloxanes et parce qu'en combinaison avec le silicate d'alkyle, ils présentent une activité catalytique accrue. Il est important de noter que d'autres composés dont on pourrait attendre une bonne activité catalytique dans le mélange de polydiorganosiloxane, de charge, et de silicate d'alkyle, n'exercent pourtant aucune activité catalytique. On peut citer, dans ce groupe de composés l'oléate de cobalt, le naphténate de cobalt, le naphténate de manganèse, le naphténate de nickel et le stéarate de calcium.

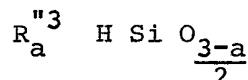
Ces sels métalliques d'acides carboxyliques sont des composés bien connus. On peut utiliser dans la présente composition des agents de réticulation autres que des silicates d'alkyle.

Bien que l'on recommande d'utiliser des silicates organiques comme agents de réticulation, on peut également utiliser comme agents de réticulation des résines de polyorganosiloxane de fonctionnalité supérieure à 2 et de préférence à 2,5. Les résines de polyorganosiloxane sont des méthylsiloxanes

ou des résines qui contiennent à la fois des motifs monométhyle et diméthyle ou monophényle. On peut également utiliser des résines d'éthylsiloxane dans lesquelles le rapport R" Si est compris entre 1,4 et 1, le mélange contenant 15 % de groupes

5 butoxy, ou on peut utiliser des résines dans lesquelles le rapport R" Si est compris entre 1,1 et 1 et qui contiennent 10 % de groupes méthoxy, ou on peut encore utiliser des résines de méthylphénylsiloxane contenant 50 % de motifs monométhyle, 25 % de motifs diméthyle et 25 % de motifs monophényle,

10 On peut citer parmi d'autres agents de réticulation appropriés, des polyorganosiloxanes contenant de l'hydrogène répondant à la formule :



15 dans laquelle R³ représente un radical alkyle ou aryle et a représente un nombre inférieur à 2, sauf 0. Ces agents de réticulation de polyorganosiloxane contenant de l'hydrogène présentent l'inconvénient, pendant le durcissement, de dégager de l'hydrogène gazeux qui peut être piégé sous forme de bulles

20 dans la composition de caoutchouc de silicone. Bien que l'on puisse utiliser les agents de réticulation ci-dessus dans les compositions, on recommande d'utiliser les silicates organiques de formule (1) puisqu'ils améliorent l'aptitude à la transformation de la composition et les propriétés physiques de la

25 composition de caoutchouc de silicone durcie. On trouvera une description plus détaillée de ces agents de réticulation dans le brevet des E.U..A. n° 3.127.363.

On recommande toutefois d'utiliser dans la composition un silicate d'alkyle, de préférence un silicate d'éthyle et mieux encore un orthosilicate d'alkyle comme agent de réticulation. On recommande plus particulièrement d'utiliser le produit d'hydrolyse partielle d'un orthosilicate d'alkyle, et mieux encore le produit d'hydrolyse partielle d'un orthosilicate d'éthyle.

35 Ce sont donc ces trois constituants de base qui forment la composition R T V à deux composants de la présente invention. On conditionne simplement le polysiloxane à terminaisons silanol séparément du silicate d'alkyle et on place

le sel métallique d'acide carboxylique dans l'un ou l'autre conditionnement. Il est possible de conserver la composition sans dommages dans des conditionnements séparés pendant des années. Lorsqu'on souhaite faire durcir la composition, on 5 mélange simplement les deux composants pour obtenir une composition qui durcit en un élastomère de silicone. On peut, en utilisant cette composition, revêtir le dessous d'une automobile, aux endroits où la température le permet, comme on l'a indiqué précédemment, et également pour revêtir l'intérieur et 10 l'extérieur des pots d'échappement, l'intérieur et l'extérieur des tuyaux d'échappement, pour éviter la corrosion des pièces d'automobile placées au dessous de l'automobile.

Pour augmenter la résistance à la traction de la composition durcie, et également, dans le cas de certaines 15 charges pour augmenter la stabilité de la composition à température élevée, on peut lui incorporer de 5 à 350 parties de charge pour 100 parties de polymère de base de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol. On utilise, de préférence, de 20 10 à 250 parties de charge et par exemple de charges renforçatrices ou semi-renforçatrices et de charges d'extension. Les charges renforçatrices présentent des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 300 mètres carrés par gramme alors que les charges semi-renforçatrices présentent les surfaces spécifiques comprises entre 1 et 20 mètres carrés par gramme. 25 On ajoute les charges renforçatrices lorsqu'on veut obtenir une composition de caoutchouc de silicone de résistance élevée. On ajoute les charges d'extension et, en particulier, les charges d'oxyde de fer et de zinc pour augmenter la stabilité de la composition à température élevée, en augmentant encore 30 sa résistance à la traction, et également pour augmenter les propriétés anti-corrosives de la composition.

On peut citer parmi les nombreuses charges que l'on peut utiliser, le dioxyde de titane, le lithopone, l'oxyde de zinc, le silicate de zirconium, l'aérogel de silice, l'oxyde de fer, la terre de diatomées, le carbonate de calcium, la silice fumée, la silice précipitée, les fibres de verre, l'oxyde de magnésium, l'oxyde chromique, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'aluminium, de l'argile calcinée, du carbone, du graphite,

du liège, du coton, et des fibres synthétiques. On peut également utiliser ce type de charges traitées par des tétrasiloxanes cycliques, et également traitées par des siloxanes. Le traitement des charges et, en particulier, des charges renforçatrices 5 avec ce type d'agent de silicone leur permet avantageusement d'augmenter la résistance à la traction de la composition sans augmenter excessivement la viscosité de la composition à l'état non durci.

Dans les présentes compositions, on recommande d'utiliser 10 des charges d'extension comme l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, le zinc en poudre, l'oxyde chromique, certains chromates, afin d'augmenter la stabilité de la composition à température élevée, et d'augmenter en même temps ses propriétés anti-corrosives. On peut donc utiliser une charge constituée entièrement 15 par de l'oxyde de fer ou par un mélange d'oxyde de fer et de terre de diatomées. On peut utiliser comme inhibiteurs de corrosion, dans la composition, d'environ 0,01 à 300 parties en poids, et de préférence de 0,01 à 50 parties en poids de poudre de zinc, de chromates ou de leurs mélanges. On peut utiliser jusqu'à 300 parties ou plus 20 de ces composés pour 100 parties en poids du polymère de base à terminaisons silanol ; toutefois, de telles quantités ne sont généralement pas nécessaires. On peut utiliser seulement de 0,01 à 50 parties en poids de composés inhibiteurs de corrosion. On peut citer comme exemples de composés qui constituent de bons 25 inhibiteurs dans la présente invention : $Zn_2 Cr_2 O_4$ et $Ca_2 Cr_2 O_4$. On pourra utiliser n'importe quels autres inhibiteurs de corrosion que l'on trouvera intéressants dans la présente composition. Il faut noter que les chromates et la poudre de zinc que l'on a indiqués précédemment ne constituent que des exemples 30 d'un groupe étendu de composés que l'on peut utiliser dans la présente composition. On recommande d'incorporer à la présente composition de 0,5 à 100 parties en poids d'oxyde de fer et également certains chromates pour communiquer à la composition à la fois des propriétés de stabilité thermique 35 pour une utilisation continue. à des températures pouvant aller jusqu'à 260°C, et des propriétés anti-corrosives en plus de celles inhérentes à l'élastomère de silicone formé à partir de la composition.

Puisqu'on dépose de préférence la composition sur la pièce par pulvérisation, par immersion ou au pinceau, il est préférable que la composition non durcie contienne un composé d'anti-durcissement ou d'anti-agglutination, et par 5 exemple une huile de ricin hydrogénée comme celle vendue sous la marque Thixcin par Baker Castor Oil Company. On utilise, de préférence de 0,01 à 1 partie en poids d'agent d'anti-durcissement ou d'anti-agglutination constituée par l'huile de ricin hydrogénée. La technologie a progressé au point qu'il 10 est possible de pulvériser directement les contenus des conditionnements de ces compositions R T V durcissables par condensation à deux composants, sur une surface en utilisant un appareil à buse de pulvérisation mélangeuse double comme celui que fabrique et que vend par exemple Plural Component System 15 Corporation. Toutefois, on peut également pulvériser, appliquer au pinceau ou par immersion les deux composants sur la pièce d'automobile après les avoir tout d'abord dissous dans des solvants appropriés. Les deux composants se trouvent donc dans deux conditionnements différents et on peut les préparer en 20 les dissolvant tout d'abord dans un solvant pour obtenir une solution contenant de 5 à 50 % en poids de composition, puis on peut appliquer le revêtement sur la pièce d'automobile en pulvérisant cette solution et en laissant le solvant s'évaporer. On peut utiliser à cet effet n'importe quel solvant organique inert- 25 te vis-à-vis de la composition R T V durcissable par condensation. On peut citer parmi les groupes de solvants organiques que l'on peut utiliser pour dissoudre les deux composants de la composition R T V, par exemple des solvants aromatiques et des solvants constitués par des hydrocarbures aliphatiques, des 30 cétones, des esters et des hydrocarbures aliphatiques chlorés. On peut citer comme exemples de solvants aromatiques le xylène et le toluène ; comme exemples d'hydrocarbures aliphatiques que l'on peut utiliser comme solvants, le cyclohexane, le cycloheptane ; comme exemple de cétones que l'on peut utiliser comme 35 solvants, l'acétone et comme exemples d'hydrocarbures aliphatiques chlorés que l'on peut utiliser comme solvants, le trichloroéthane et le tétrachlorure de carbone.

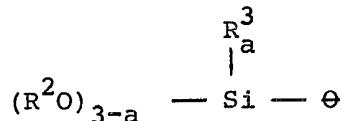
On recommande plus particulièrement, bien sûr,

d'utiliser comme solvants le xylène ou le toluène, ainsi que le cyclohexane, le cycloheptane et le cyclooctane. Pour préparer les deux différents composants ou les deux différents conditionnements, on peut tout d'abord préparer les deux composants avec leurs charges et leurs autres additifs et les dis-
soudre dans le solvant approprié ou mélanger chacun des constituants au solvant. Quel que soit le procédé que l'on utilise, on prépare deux solutions, l'une contenant le polymère de base et l'autre l'agent de réticulation et le catalyseur. Lorsqu'on souhaite appliquer la composition, on pulvérise simplement les solutions avec une buse mélangeuse double, comme on l'a indiqué précédemment, sur la surface que l'on doit revêtir. On laisse s'é-
vaporer les solvants puis le revêtement ou la fine couche de revêtement durcit en un élastomère de silicone. Il faut noter qu'en utilisant ce procédé ou tout autre procédé que l'on applique ou non la composition sous la forme d'une solution, on peut revêtir les pièces d'automobiles ou le dessous d'une automobile d'une couche mince d'une composition R T V qui durcit en un élastomère de silicone et les protège de la corrosion. Le revêtement présente de préférence une épaisseur comprise entre 0,025 mm et 1,27 mm et de préférence entre 0,127 et 0,508 mm. Toutefois, comme on pourra le comprendre, le revêtement pourra présenter n'importe quelle épaisseur voulue, de plus de 0,025 mm. L'utilisation de revêtement d'épaisseurs importantes constitue une protection supplémentaire de la pièce d'automobile contre la corrosion, mais si on souhaite employer un revêtement trop épais, on se heurte au problème du coût de la composition R T V. Comme on l'a noté précédemment, on peut appliquer le revêtement directement ou sous la forme d'une solution par pulvérisation, immersion ou au pinceau ou par n'importe quel procédé couramment utilisé pour l'application de ce type de compositions et pour le revêtement de pièces d'automobiles et de dessous d'automobiles. Il faut également noter que, bien que l'on ait indiqué uniquement plus haut, parmi les pièces d'automobiles que l'on peut revêtir, des pots d'échappement, des silencieux, des tuyaux d'échappement et le dessous d'une automobile ou d'un véhicule, on peut revêtir d'autres pièces automobiles pour les protéger de la corrosion. On peut citer comme exemples d'autres

pièces automobiles que l'on peut revêtir avec la présente invention pour les protéger de la corrosion.

les réservoirs de carburant,
les ailes,
5 les essieux,
les châssis,
les ressorts,
les arbres moteurs,

On peut également incorporer à la composition pour 100
10 parties en poids du polymère de base, de 0,1 à 10 parties en
poids d'un additif auto-liant répondant à la formule :



15 dans laquelle R^2 et R^3 représentent des radicaux hydrocarbonés
monovalents, a est compris entre 0 et 2 et θ représente un
radical à fonction contenant de l'azote qui est constitué par
un reste hydrocarboné saturé, non saturé ou aromatique qui, en
plus de la fonction contenant de l'azote, peut également conte-
20 nir une fonction choisie dans le groupe constitué par les fonc-
tions amino, cyano, thio, oxo et ester.

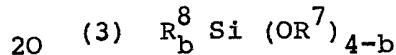
L'additif auto-liant répond de préférence à la
formule : R^3
|
a
25 $(R^2O)_{3-a} \text{Si --- CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- NH}_2$

dans laquelle R^2 , R^3 et a sont tels que définis précédemment.

L'additif auto-liant sera, de préférence, le gamma-
aminopropyl triéthoxysilane. On trouvera des exemples de ces
30 silanes à fonction amino et de silanes à fonctions autres, que
l'on peut utiliser comme additifs auto-liants dans les compo-
sitions R T V à deux composants de la présente invention, par
exemple dans le brevet des E.U.A. n° 3.888.815. On se reporte-
ra à ce brevet pour la préparation de ces additifs auto-liants.
35 On peut mélanger les additifs auto-liants avec le composé de
base ou avec l'agent de réticulation pour produire une composi-
tion qui adhérera à la plupart des substrats sans qu'il soit
nécessaire d'utiliser une couche de fond. Toutefois, pour obtenir

une adhérence maximum du revêtement R T V en deux parties sur les métaux, il est particulièrement recommandé d'utiliser une couche de fond de silicone. Il faut noter que plus l'adhérence du revêtement sur le substrat de métal sera bonne, plus la protection contre la corrosion sera durable. La plupart des défauts des revêtements de la présente invention proviennent du manque d'adhérence du revêtement sur les substrats, de sorte qu'au bout de quelques années, la liaison entre le revêtement et le métal se rompt et le revêtement se détache tout simplement du métal.

10 On utilisera donc de préférence une couche de fond de silicone. On peut citer comme exemple de couche de fond que l'on peut utiliser, un matériau de couche de fond dans un solvant constitué par le produit de réaction d'une résine de silicone composée de motifs siloxy trifonctionnels et de motifs diorganosiloxyl fonctionnels, le rapport des groupes organo à Si étant compris entre 1,88 et 1,98 et les groupes organo étant des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, avec le silicate condensé répondant à la formule :



dans laquelle R^7 et R^8 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et b est égal à 0 ou à 1, dissout dans un solvant organique.

25 R^7 et R^8 représentent, de préférence, un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et mieux encore le groupe éthyle. Dans la résine de silicone le groupe monoorgano des motifs siloxy trifonctionnel est de préférence le groupe méthyle. On fait de préférence réagir un orthosilicate condensé avec la résine de silicone précédente en présence d'un catalyseur métallique et d'un catalyseur de chlorure de fer. Pour préparer cette composition de couche de fond, on ajoute donc la résine d'un solvant qui peut être un mélange de solvants, constitué, par exemple, par des alcools aliphatiques ayant de 30 1 à 8 atomes de carbone et par des cétones comme l'acétone. On ajoute au mélange de solvants résultant contenant la résine l'orthosilicate d'alkyle condensé, puis le catalyseur de chlorure de fer et une petite quantité d'eau, représentant, par

exemple de 0,5 à 5 % du poids de la composition totale, et on laisse réagir la composition à température ambiante. On peut ajouter à la composition une petite quantité de colorant afin de pouvoir identifier le matériau de couche de fond en le 5 voyant. On peut, de cette manière, préparer une composition de couche de fond de silicone. Pour préparer la composition on utilise de 50 à 100 parties de résine de silicone, de 0,1 à 10 parties d'un orthosilicate d'alkyle condensé et de 0,001 à 0,1 partie de catalyseur contenant du fer. Le catalyseur 10 est de préférence constitué par du chlorure ferrique. On utilise un mélange de solvants comprenant de 5 à 95 % en poids d'alcool aliphatique, le reste étant constitué par la cétone. Dans le procédé de préparation indiqué précédemment, on prépare une composition de couche de fond de silicone que l'on peut utiliser avec 15 les compositions R T V en deux parties de la présente invention pour les faire adhérer à du métal, et plus particulièrement à des pièces d'automobiles métalliques. On peut utiliser n'importe quelle couche de fond appropriée avec le revêtement de la présente invention. On débarrasse tout d'abord complètement la surface métallique que l'on veut revêtir de l'ancienne peinture et des revêtements anciens. On enlève aussi la rouille. Puis on applique la couche de fond sur la surface au pinceau, par pulvérisation ou par immersion, et on laisse le solvant s'évaporer de la couche de fond. Lorsque le solvant s'est évaporé de la couche 20 de fond on peut appliquer le revêtement à nouveau au pinceau, par pulvérisation ou par immersion. Si le revêtement comprend un solvant, on le laisse ensuite s'évaporer et on attend pendant de 24 à 72 heures pour que le revêtement durcisse complètement pour se transformer en un élastomère de silicone. Comme on l'a 25 indiqué précédemment, le revêtement R T V, pour être efficace, doit présenter une épaisseur d'au moins 0,025 mm sur la pièce métallique. L'épaisseur maximum du revêtement n'est pas critique, le seul coût de la composition R T V empêchant l'application d'un revêtement trop épais sur la pièce métallique ou le dessous d'un véhicule. Il faut également noter que la présente 30 invention ne se limite pas à la couche de fond de silicone décrite précédemment et que l'on peut utiliser dans la présente invention d'autres couches de fond appropriées. On peut utiliser n'im- 35 porte quelle couche de fond qui liera efficacement la composition de silicone de la présente invention à des pièces métal-

liques et de la qualité de la couche de fond dépend l'efficacité du revêtement. Lorsqu'on a formé le revêtement et qu'il est correctement lié à la pièce métallique, il protège la pièce métallique de la corrosion provoquée par l'humidité par les 5 éléments et également par les dépôts de sels que l'on trouve normalement sur la route en hiver sous les climats du nord.

On donne les exemples ci-dessous pour illustrer la présente invention, mais ils ne sont pas supposés la limiter. Dans les exemples, toutes les parties sont exprimées en poids.

10 Exemple 1

On a préparé une composition R T V en 2 parties comprenant 51,8 parties en poids d'un polymère de polydiméthylsiloxane à terminaisons diméthylsilanol présentant une viscosité de 4000 centipoises à 25°C, 33,7 parties en poids d'une charge d'oxyde de fer rouge, 13 parties d'une charge de terre de diatomées et 1,5 partie en poids d'orthosilicate d'éthyle partiellement hydrolysé. A 100 parties de cette composition, on a ajouté comme catalyseur 0,3 partie en poids de dilaurate de dibutylétain. On a dissout la composition dans 20 parties de toluène. 20 La couche de fond de silicone que l'on a utilisée avec la composition R T V ci-dessus était composée de 40,9 parties en poids d'une résine de silicone comprenant des motifs monométhylsiloxy trifonctionnels et des motifs diméthylsiloxy difonctionnels et préparée sous la forme d'une solution présentant une teneur en 25 substances solides de 40 %, dans un mélange toluène/butanol comprenant 50 parties de toluène et 50 parties de butanol. A cette solution on a ajouté 2,56 parties en poids de silicate d'éthyle condensé, 0,0125 partie de chlorure ferrique, 30,6 parties d'acétone et 25,5 parties d'isopropanol. On a appliqué 30 la couche de fond résultante sur une surface métallique propre avant d'y appliquer la composition R T V. On a utilisé ces compositions pour revêtir un tuyau d'échappement. Pour cela, on a dégraissé l'intérieur et l'extérieur du tuyau d'échappement à l'aide d'un solvant. On y a appliqué la solution de couche 35 de fond de silicone précédente puis une solution dans un solvant de la composition R T V précédente. On a appliqué le mélange catalysé de manière à obtenir un film durci d'environ 0,254 à 0,762 mm d'épaisseur. On a revêtu l'intérieur et

l'extérieur du tuyau d'échappement pour les protéger de la corrosion. On a laissé durcir la composition R T V 24 heures dans les conditions ambiantes et on a monté le tuyau d'échappement sur la voiture. Ce tuyau revêtu a duré plusieurs fois 5 le temps qu'avait duré un tuyau d'échappement non revêtu sur le véhicule qui comportait un système "d'échappement double". Une expérience antérieure indiquait pour un tuyau d'échappement une durée de vie de 18 à 24 mois, alors que le tuyau d'échappement revêtu a duré trois ans, après quoi le véhicule a été 10 repris en compte. A ce moment, à part l'accumulation de saletés, le revêtement était en excellent état.

Exemple 2

On a préparé une composition R T V (A) en ajoutant 15 à 24,1 parties en poids d'un polymère de polydiméthylsiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité de 3000 centipoises, 58,3 parties de silice broyée avec 0,29 partie d'huile de ricin hydrogénée. On a ajouté à ce mélange une solution contenant 14,6 parties de xylène, utilisé comme solvant, 2,3 parties de dioxyde de titane, 0,33 partie de noir de carbone et 20 0,11 partie de pigment. On a préparé une composition de catalyseur (B) comprenant 38,7 parties en poids d'orthosilicate d'éthyle partiellement hydrolysé, 12,5 parties de dilaurate de dibutylétain, tous les deux dissous dans 50 parties en poids d'essence minérale. On a donc catalysé la composition (A) 25 avec 0,4 parties en poids de composition (B). Dans cet exemple, on a revêtu extérieurement le système d'échappement d'un véhicule nouveau à quatre roues motrices avec la composition R T V, du type matériau gris pour le revêtement de toits en deux parties, catalysé avec 4 % en période de composition (B). Avant le 30 revêtement on avait nettoyé le système à l'essence minérale pour éliminer toute l'huile ou la graisse qui pouvait s'y trouver, puis on l'avait revêtu de la même couche de fond que dans l'exemple 1. On a appliqué le revêtement catalysé en le pulvérisant sur le système d'échappement monté sur le véhicule. On n'a 35 probablement pas réalisé une encapsulation complète du pot d'échappement sur sa partie supérieure. Au bout de 2 à 4 semaines de conduite suivant l'application du revêtement, on a constaté que le revêtement était détérioré jusqu'à environ

61 cm du collecteur. Toutefois, au-delà de cette distance, le revêtement restait en excellent état. L'ensemble pot d'échappement/tuyau d'échappement a duré 3-4 ans avant qu'il soit nécessaire de le remplacer. Les résultats précédents montrent qu'on peut facilement appliquer un revêtement élastomérique souple sur le système d'échappement d'une automobile, que ce revêtement conservera son intégrité malgré l'abrasion de la route et présentera une bonne stabilité thermique aux températures du système d'extrusion à une distance de plus de 61 cm du collecteur. On recommande d'utiliser une composition R T V renfermant une charge d'oxyde de fer rouge au voisinage du moteur, dans les parties à température élevée à cause de sa résistance thermique accrue.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de revêtement d'une pièce automobile avec une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante caractérisé en ce qu'il comprend :
 - 5 (1) l'application sur la pièce d'automobile d'une couche mince de composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante, comprenant (A) 100 parties d'un polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C, le groupe organo étant constitué par un radical hydrocarboné monovalent ; (B) de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate d'alkyle répondant à la formule : $R_a Si (OR^1)_{4-a}$ et de produits d'hydrolyse partielle de silicate, sachant que R et R¹ représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et que a est égal à 0, 10 ou 1, et (C) de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'un acide carboxylique, le métal étant compris dans la classification périodique des éléments entre le plomb et le manganèse ; et (2) le durcissement de la couche de composition de caoutchouc de silicium à température ambiante en un élastomère de silicium.
 - 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pièce d'automobile est un pot d'échappement.
 - 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pièce d'automobile est un tuyau d'échappement.
 - 25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition renferme encore de 5 à 350 parties de charge.
 - 30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la charge est constituée par de l'oxyde de fer.
 - 35 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la charge est constituée par de la terre de diatomées.
 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisée en ce que la composition renferme encore un inhibiteur de corrosion, en une concentration de 0,01 à 5 parties en poids et choisi dans le groupe constitué par la poudre de zinc, des chromates et leurs mélanges.
 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les chromates sont choisis dans le groupe constitué par $Zn_2 Cr_2 O_4$ et $Ca_2 Cr_2 O_4$ et leurs mélanges.

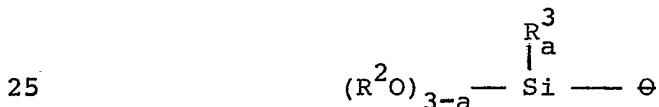
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition renferme encore de 0,01 à 1 partie en poids d'un agent d'anti-durcissement qui est constitué par de l'huile de ricin hydrogénée.

5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel métallique d'acide carboxylique est un sel d'étain d'un acide carboxylique.

10 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dissout tout d'abord la composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante dans un solvant organique, de manière à ce que la composition représente de 5 à 50 % en poids de la solution, en ce qu'on applique le revêtement sur la pièce d'automobile en couche mince et en ce qu'on laisse ensuite le solvant s'évaporer.

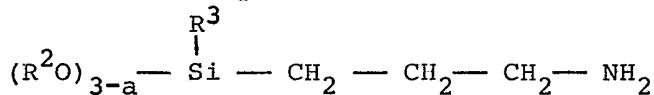
15 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par les solvants aromatiques, et les solvants constitués par des hydrocarbures aliphatiques des cétones, des esters et des hydrocarbures aliphatiques chlorés.

20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la composition contient de 0,1 à 10 parties en poids d'un additif auto-liant répondant à la formule :



dans laquelle R^2 et R^3 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents, a est compris entre 0 et 2, et θ représente un radical à fonction contenant de l'azote qui est constitué par un reste hydrocarboné saturé, non saturé ou aromatique qui, en plus de la fonction contenant de l'azote, peut également contenir une fonction choisie dans le groupe constitué par les fonctions amino, cyano, thio, oxo et ester.

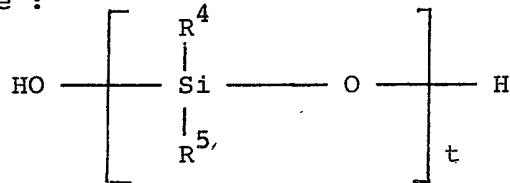
30 35 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'additif auto-liant répond à la formule :



dans laquelle R^2 , R^3 et a sont tels que définis précédemment.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane à terminaisons silanol répond à la formule :

5



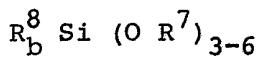
10 dans laquelle R^4 et R^5 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et t est tel que le polymère de polydiorganosiloxane présente une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C.

15 16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant d'appliquer la couche de composition de caoutchouc vulcanisable à température ambiante, on applique sur la pièce d'automobile une couche de fond de silicone et de solvant, puis on laisse le solvant s'évaporer de la couche de fond et on applique ensuite la couche de composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante.

20

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la composition de couche de fond de silicone est le produit de réaction d'une résine de silicone composée de motifs monoorganosiloxy trifonctionnels et de motifs diorganosiloxy difonctionnels, le rapport des groupes organo à Si étant compris entre 1,88 et 1,98, et les groupes organo étant constitués par des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, avec un silicate condensé répondant à la formule :

30



dans laquelle R^7 et R^8 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et b est égal à 0 ou à 1, dissout dans un solvant organique.

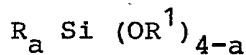
35

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le silicate condensé est le silicate d'éthyle et en ce que le solvant organique est un mélange d'un alcool aliphatic et d'une cétone.

19. Procédé de revêtement du dessous d'un véhicule

avec une composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante caractérisé en ce qu'il comprend :

(1) l'application sur le dessous du véhicule d'une couche mince d'une composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante comprenant (A) 100 parties d'un polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C, le groupe organo étant constitué par un radical hydrocarboné monovalent ; (B) de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate 10 d'alkyle répondant à la formule :



et de produits d'hydrolyse partielle du silicate sachant que R et R¹ représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents 15 et que a est égal à 0 ou à 1; et (C) de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'acide carboxylique, le métal étant compris, dans la classification périodique des éléments entre le plomb et le manganèse ; et

(2) le durcissement de la couche de composition de caoutchouc 20 de silicone à température ambiante, en un élastomère de silicone.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le véhicule est une automobile.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé 25 en ce que la composition renferme encore de 5 à 350 parties de charge.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la charge est constituée par de l'oxyde de fer.

23. Procédé selon la revendication 21, caractérisé 30 en ce que la charge est constituée par de la terre de diatomées.

24. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la composition renferme encore un inhibiteur de corrosion en une concentration de 0,01 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère de base. Le polydiorganosiloxane est choisi dans le groupe constitué par la poudre de zinc, des 35 chromates, et leurs mélanges.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que les chromates sont choisis dans le groupe constitué par Zn₂Cr₂O₄ et Ca₂Cr₂O₄ et leurs mélanges.

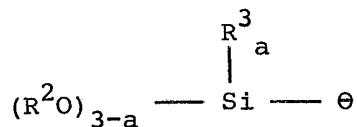
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la composition renferme encore de 0,01 à 1 partie en poids d'un agent d'anti-durcissement qui est constitué par de l'huile de ricin hydrogénée.

5 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le sel métallique d'acide carboxylique est un sel d'étain d'un acide carboxylique.

10 28. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on dissout tout d'abord la composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante dans un solvant organique de manière à ce que la composition représente de 5 à 99 % en poids de la solution, en ce qu'on applique comme revêtement sur le dessous de l'automobile, une couche de la solution et en ce qu'on laisse ensuite le solvant s'évaporer.

15 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par les solvants aromatiques et les solvants constitués par des hydrocarbures aliphatiques, des cétones, des esters et des hydrocarbures aliphatiques chlorés.

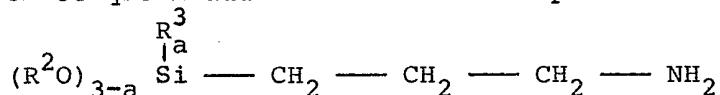
20 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que la composition renferme encore de 0,01 à 10 parties en poids d'un additif auto-liant répondant à la formule :



25

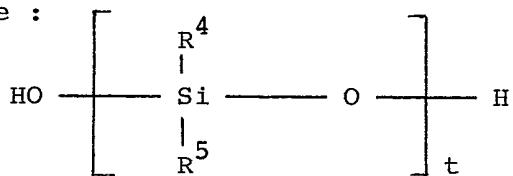
dans laquelle R^2 et R^3 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents, a est compris entre 0 et 2, et θ représente un radical à fonction contenant de l'azote qui est constitué par un reste hydrocarboné saturé, non saturé, ou aromatique qui, 30 en plus de la fonction contenant de l'azote, peut également contenir une fonction choisie dans le groupe constitué par les fonctions amino, cyano, thio, oxo et ester.

35 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'additif auto-liant répond à la formule :



dans laquelle R^2 , R^3 et a sont tels que définis précédemment.

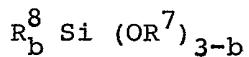
32. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane à terminaisons silanol répond à la formule : $\left[\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 \text{R}'_2 \right]_n$



dans laquelle R^4 et R^5 représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et t est tel que le polymère de polydiorganosiloxane présente une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C.

33. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'avant d'appliquer la couche de composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante, on applique sur le dessous du véhicule une couche de fond de silicone et de solvant, puis on laisse le solvant s'évaporer de la couche de fond et on applique ensuite la couche de composition de caoutchouc de silicone vulcanisable à température ambiante.

34. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que la composition de couche de fond de silicium est le produit de réaction d'une résine de silicium composée de motifs monoorganosiloxy trifonctionnels et de motifs diorganosiloxy difonctionnels, le rapport des groupes organo à Si étant compris entre 1,88 et 1,98 et les groupes organo étant constitués par des radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, avec un silicate condensé répondant à la formule :



30 dans laquelle R⁷ et R⁸ représentent des radicaux hydrocarbonés
monovalents et b est égal à 0 ou à 1, dissout dans un sol-
vant organique.

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le silicate condensé est le silicate d'éthyle et en ce que le solvant organique est un mélange d'un alcool aliphatic et d'une cétone.

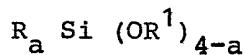
36. Pièce d'automobile métallique portant un revêtement mince d'élastomère de silicium destiné à retarder sa corrosion

rosion, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'une couche d'une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante renfermant (A) 100 parties d'un polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C, le groupe organo étant constitué par un radical hydrocarboné monovalent; (B) de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate d'alkyle répondant à la formule :



et de produits d'hydrolyse partielle du silicate, sachant que R et R¹ représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents et que a est égal à 0 ou à 1 ; et (C) de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'acide carboxylique, le métal étant compris, dans la classification périodique des éléments, entre le plomb et le manganèse.

37. Dessous d'un véhicule revêtu d'une composition élastomérique de silicium destinée à retarder sa corrosion, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche mince d'une composition de caoutchouc de silicium vulcanisable à température ambiante comprenant (A) 100 parties d'un polymère de polydiorganosiloxane à terminaisons silanol présentant une viscosité comprise entre 100 et 500.000 centipoises à 25°C, le groupe organo étant constitué par un radical hydrocarboné monovalent ; (B) de 0,1 à 15 parties en poids d'un silicate d'alkyle répondant à la formule :



et de produits d'hydrolyse partielle du silicate, sachant que R et R¹ représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents, a est égal à 0 ou à 1 ; et (C) de 0,01 à 5 parties en poids d'un sel métallique d'acide carboxylique, le métal étant compris, dans la classification périodique des éléments, entre le plomb et le manganèse.