

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 06639

(54)

Fluide de silicone et son application comme fluide de freinage hydraulique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 M 3/44; C 08 L 83/06.

(22)

Date de dépôt..... 2 avril 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 4 avril 1980, n° 137.339.

(41)

Date de la mise à la disposition du

public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 9-10-1981.

(71)

Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : Edgar Dow Brown Jr.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne, d'une manière générale, des polymères de silicone fluides utilisables comme fluides hydrauliques et, plus particulièrement, des polymères de silicone fluides dans lesquels un silicone fluide de base
5 de type MDT est combiné avec un copolymère alkyl-siloxane - alcoxy-siloxane dont les motifs polymères présentent une di- et/ou tri-fonctionnalité.

La plupart des fluides de freinage qui sont actuellement vendus sont des polyéthers à base de glycol différant les
10 uns des autres selon le type et le nombre des motifs polyéther dans la chaîne polymère. Bien que ces fluides de freinage soient largement acceptés pour l'utilisation qui en est faite dans les véhicules, tels que les automobiles, ils présentent divers inconvénients. Les fabricants d'automobiles ont cher-
15 ché à obtenir un fluide de freinage de meilleure qualité qui offrirait également une meilleure sécurité.

L'un des inconvénients des fluides de freinage formés de polyéther à base de glycol réside dans la stabilité thermique relativement limitée de ces compositions. Ainsi, on
20 a constaté qu'à certaines températures auxquelles le système de freinage d'une automobile peut être raisonnablement exposé, ces fluides de freinage peuvent se dégrader ou s'évaporer. On a également observé qu'à de telles températures élevées, ces fluides de freinage peuvent passer à l'état de vapeur,
25 provoquant ainsi une défaillance spontanée des freins. Les fluides de freinage actuellement disponibles sur le marché ont donc tendance à avoir un point d'ébullition trop bas.

Un autre inconvénient des fluides de freinage formés de polyéther à base de glycol actuellement commercialisés
30 réside dans le fait qu'ils sont hygroscopiques, c'est-à-dire
MDT : mono-, di- et tri-fonctionnels

que ces fluides ont tendance à retenir l'eau et l'humidité atmosphérique très facilement. Bien que ces fluides de freinage formés de polyéthers à base de glycol aient la propriété d'être compatibles avec de grandes quantités d'eau, il n'en demeure pas moins vrai que, par suite de leur hygroscopicité, ils en absorbent une grande quantité avec le temps, quantité qui finit par excéder le seuil de compatibilité. L'eau provoque alors des modifications indésirables dans les propriétés physiques du fluide de freinage. A de basses températures, de telles grandes quantités d'eau absorbées dans le fluide de freinage à base de polyéther glycol augmentent de manière nuisible la viscosité du fluide de freinage et affectent le fonctionnement convenable des freins. A des températures élevées, la présence de grandes quantités d'eau peut se traduire par un passage de cette eau à l'eau de vapeur, ce qui bloque les conduits hydrauliques du système de freinage et conduit à un fonctionnement défectueux des freins.

Pour surmonter ces inconvénients, les fabricants ont recherché d'autres types de fluides qui seraient plus performants dans les systèmes de freinage d'automobiles.

Différents fluides de silicone ont été proposés comme fluides de freinage. Ces fluides de silicone offrent l'avantage particulier d'avoir un point éclair très élevé et de ne pas se dégrader aux températures élevées, conservant ainsi leur stabilité chimique. De plus, les fluides de silicone ont également un point d'inflammation très élevée. Même au cours de périodes extrêmement rudes de fonctionnement du système de freinage hydraulique d'une automobile, la température atteinte dans le système hydraulique est considérablement plus basse que le point éclair et que le point d'inflammation

de tels fluides de silicone. De plus, les fluides de silicone ont l'avantage d'offrir une faible viscosité aux basses températures, même à des températures aussi basses que -40°C . En outre, la plupart des fluides de silicone ne sont pas
5 hygroscopiques et ils ne retiennent que très peu d'eau ou d'humidité atmosphérique. Habituellement, ils ne présentent donc pas de problèmes sur le plan d'une absorption excessive d'eau. Etant donné, toutefois, que de l'eau peut pénétrer accidentellement dans le système ou pour d'autres raisons,
10 il est souhaitable qu'un fluide de silicone soit compatible avec une quantité raisonnable d'eau. Les fluides de silicone hydrauliques peuvent être modifiés pour être compatibles avec une telle quantité d'eau.

Il est souhaitable que le fluide de silicone ait une
15 viscosité permettant de le verser aux basses températures et, cependant, une viscosité minimale aux températures élevées de fonctionnement.

Il est nécessaire que le fluide de freinage ait une faible viscosité aux basses températures pour qu'il puisse être
20 utilisé sous des climats très froids et même dans les régions arctiques.

On demande également que le fluide de silicone devant être utilisé comme fluide de freinage soit compatible avec les fluides de freinage courants et actuellement commercialisés, c'est-à-dire les fluides de polyéther à base de glycol.
25 Ainsi, si par accident un peu de fluide de freinage non-silicone pénètre dans le système ou si, par accident, du fluide de silicone est ajouté dans un système de freinage hydraulique en remplacement d'une fraction de fluide de polyéther
30 à base de glycol, la compatibilité prévient toute suite fâcheuse.

On doit noter que, bien que la discussion ci-dessus ait porté sur l'utilisation d'un polymère de silicone comme fluide de freinage, un fluide de silicone offrant les avantages énoncés, par rapport aux fluides de polyéther à base de glycol, constituerait un fluide hydraulique supérieur pour systèmes hydrauliques en général. Un tel système hydraulique peut, ou peut ne pas, comprendre un réservoir hydraulique ; il comprend des moyens mécaniques de commande hydraulique qui peuvent, par exemple, être constitués par une pédale de frein soumise à une pression mécanique ; et il comprend également des moyens actionnés hydrauliquement qui peuvent être des pistons ou d'autres types de mécanismes actionnés par la pression hydraulique dans le sabot du tambour de frein ou le frein à disque, ou autre type de système hydraulique.

15 Les moyens hydrauliques d'actionnement, les moyens actionnés hydrauliquement et le réservoir hydraulique sont tous réunis par des conduites hydrauliques. L'intention n'est donc pas de limiter la portée de l'invention au nouveau fluide de polymère de silicone décrit dans la présente demande de brevet

20 à son usage dans des systèmes hydrauliques de freinage, mais un tel fluide peut être utilisé dans tous les types de systèmes hydrauliques connus et offre des avantages et propriétés supérieures par rapport aux fluides de silicone, ainsi que les avantages spécifiques énoncés plus haut.

25 Le fluide de silicone selon la présente invention est formé d'un mélange de :

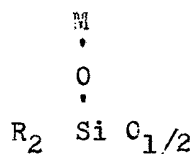
(a) 100 parties en poids d'un polymère de base de silicone ayant, approximativement, 3 à 20 % en mole de motifs polymères monofonctionnels de formule $R_3SiO_{1/2}$, 1,5 à 20 %

30 en mole de motifs polymères trifonctionnels de formule

R Si_{0,5}, le complément ou 60 à 95 % en mole de motifs polymères difonctionnels répondant à la formule R₂SiO.

La viscosité du polymère de base de silicone est approximativement comprise entre 1 et 200 centistokes à 25°C. De préférence, le polymère de base a environ une monofonctionnalité de 10 à 15 % en mole et une trifonctionnalité de 2 à 6 % en mole. R représente habituellement un radical méthyle ou éthyle.

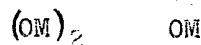
b) environ 0,5 à 5,0 % en poids d'un fluide de polydialkylsiloxane à groupements terminaux dialkylalcoxysilyle ayant 10 de 10 à 60 % en mole de motifs polymères de formule



et 40 à 90 % en mole de motifs R₂SiO, la viscosité de ce 15 second fluide étant comprise approximativement entre 10 et 50 centistokes à 25°C.

Dans ces formules, R représente le même ou différents radicaux hydrocarbonés monovalents, M est choisi entre les radicaux de formule R -, ROR' -, ROR'OR' -, R(OC_xH_{2x})_n et 20 R - N - R', où R est tel que défini plus haut et R' est H choisi entre les radicaux alkylène et les radicaux arylène ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, x est compris entre 2 et 4 et n est compris entre 4 et 100.

Le fluide à groupements terminaux alcoxy peut, en variante, 25 comprendre jusqu'à 25 % en mole de motifs polymères choisis entre les motifs de formule RSiO_{1/2}, RSiO et RSiO_{3/2}, ainsi



que les mélanges de ces motifs, et avoir une viscosité comprise approximativement entre 2 et 400 centistokes à 25°C.

30 Un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux diméthyl-

méthoxy triglycol constitue un fluide de siloxane à groupements terminaux alcoxy particulièrement utile.

Le fluide de freinage de silicone peut également contenir, approximativement, 2 à 15 parties en poids d'un additif 5 ou d'un mélange d'additifs faisant gonfler le caoutchouc.

Comme exemples de tels additifs faisant gonfler le caoutchouc, on peut citer le phosphate de tributyle et l'azélate de dioctyle qui peuvent être utilisés à raison d'approximativement 1,0 à 7,5 parties en poids, soit seul(s), soit en com- 10 binaison pour obtenir des résultats efficaces particuliers.

On peut ajouter des colorants au fluide de freinage pour en modifier la couleur. Cela est parfois nécessaire du fait que des réglementations militaires ou imposées par le fabricant demandent souvent que des couleurs différentes soient 15 données aux produits pour différencier les qualités de ces fluides de freinage. En général, cette exigence est posée pour éviter un mélange accidentel des produits. Par exemple, le fluide de freinage de silicone selon la présente invention peut être rendu pourpre par addition de petites quantités 20 efficaces de colorants connus sous les marques Oil Violet IRS et Rouge Perox. Des quantités inférieures à 1 % de ces colorants sont plus que suffisantes pour colorer ces fluides.

Indépendamment de sa forme, le mélange de fluide de silicone ci-dessus s'est révélé être un fluide de freinage 25 particulièrement satisfaisant. Cependant, comme on l'a dit plus haut, l'intention n'est pas de limiter l'invention à son application dans le système hydraulique d'une automobile ou d'un autre type de véhicule. Plus largement, le mélange de fluide de silicone selon l'invention concerne l'utilisa- 30 tion du fluide comme fluide hydraulique dans n'importe quel

système hydraulique. Dans un mode de mise en oeuvre plus spécifique de l'invention, le mélange de fluide de silicone décrit plus haut, avec ou sans les additifs divers, convient particulièrement à l'utilisation dans le système hydraulique

5 d'une automobile, d'un camion ou d'un autre type similaire de véhicule. Un tel véhicule automobile comprend, comme composants de son système de freinage, un réservoir hydraulique, un cylindre de tambour de frein pourvu des nécessaires pistons ou l'équipement comparable qui peut être trouvé dans

10 le cas d'un système de freinage à disques et, en outre, les nécessaires pistons et organes de liaison grâce auxquels l'opérateur applique une pression mécanique qui est convertie en pression hydraulique. Le réservoir, le tambour de frein, le cylindre, les pistons ainsi que les équipements équivalents

15 des freins à disques, et les équipements d'application de la force mécanique sont tous réunis par les nécessaires conduites hydrauliques et autres types de moyens supplémentaires.

Pour décrire, d'une manière générale, un tel système de freinage hydraulique, dans tous les types de véhicule quels

20 qu'ils soient, on indiquera simplement qu'il comprend un réservoir hydraulique ; des moyens d'actionnement hydrauliques qui constituent les moyens mécaniques grâce auxquels un opérateur transmet la pression qu'il exerce physiquement, c'est-à-dire la pédale de frein et le piston qu'elle actionne;

25 des moyens actionnés hydrauliquement qui constituent le cylindre du tambour de frein et les pistons qui s'y trouvent, ou le système équivalent de freins à disques ; et des conduites hydrauliques, c'est-à-dire les conduites hydrauliques qui réunissent tous ces composants du système hydraulique entre

30 eux. Du fait que le but de la présente demande de brevet

n'est pas de définir ou de décrire un nouveau type de système de freinage ou un nouveau type de système hydraulique. Inconnu en soi, on ne décrira pas en détail les différents types de systèmes de freinage et systèmes hydrauliques. L'objet de la présente invention est, en effet, un nouveau fluide hydraulique et, de préférence, un nouveau fluide hydraulique utilisable dans un système de freinage hydraulique.

Le radical R apparaissant dans les formules ci-dessus est bien connu, il est caractéristique des radicaux habituellement associé aux groupes organiques liés au silicium. Le radical R' est également bien connu et il est généralement associé avec des radicaux hydrocarbonés divalents. Les radicaux organiques représentés par R comprennent les radicaux hydrocarbonés monovalents, les radicaux hydrocarbonés monovalents halogénés et les radicaux cyanoalkyle. Ainsi, le radical R peut être un groupe alkyle, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, octyle ; un groupe aryle, tel qu'un groupe phényle, tolyle, xylyle, naphtyle ; un groupe aralkyle, tel qu'un groupe benzyle, phénéthyle ; un radical hydrocarboné monovalent insaturé oléfiniquement, tel qu'un groupe vinyle, allyle, cyclohexényle ; un radical cycloalkyle, tel qu'un radical cyclohexyle, cycloheptyle, etc. ; un radical hydrocarboné monovalent halogéné, tel qu'un groupe chlorométhyle, dichloropropyle, trifluoro-1,1,1 propyle, chlorophényle, dibromophényle et d'autres radicaux du même type ; un radical cyanoalkyle, tel qu'un radical cyanoéthyle, cyanopropyle, etc. Les différents radicaux R fixés au silicium peuvent être identiques ou différents. Ainsi, tous les radicaux R fixés à l'atome de silicium peuvent être des radicaux alkyle inférieur, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un mélange de différents types de radicaux alkyle inférieurs entre eux ou de différents

types de radicaux alkyle inférieurs avec d'autres types de radicaux définis ci-dessus pour le groupe R. De préférence, les radicaux R fixés aux atomes de silicium sont choisis entre les radicaux alkyle inférieurs ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et mieux, des groupes méthyle. Les radicaux R des groupes M peuvent être les mêmes que les radicaux R fixés au silicium ou peuvent être différents. De préférence, les radicaux R des groupes M sont des radicaux alkyle inférieurs ayant de 1 à 8 atomes de carbone, tels qu'un groupe méthyle.

10 Les radicaux que représentent R' peuvent être n'importe quels radicaux alkylène ou arylène ayant jusqu'à 20 atomes de carbone et, mieux, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, tels qu'un radical méthylène, éthylène, les divers isomères du radical phénylène, du propylène substitué, etc.. Dans le

15 mode de mis en oeuvre préféré, R' représente un groupe éthylène.

On doit noter que, dans un groupe M particulier défini ci-dessus, s'il y a plus d'un radical R', ces radicaux R' peuvent être identiques ou différents.

20 Lorsque le radical M est un groupe polyéther, le radical R est un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence butyle, et mieux encore méthyle.

En outre, \underline{x} est de préférence 2 ou 3 et \underline{n} est compris entre 5 et 100.

25 Le fluide hydraulique de silicone selon la présente invention est fondamentalement formé d'un fluide de base formé d'un polymère de silicone également connu sous le nom de fluide MDT. L'abréviation MDT décrit un siloxane ayant des motifs polymères mono-, di- et tri-fonctionnels. En

30 faisant varier le degré de M, D et T fonctionnalité du poly-

mère, on obtient des fluides de silicone de base ayant les propriétés voulues pour les compositions de fluide de freinage. Comme indiqué ci-dessus, il y a, habituellement, jusqu'à 20 % en mole de chacune des unités mono- et tri-. En effet, le fluide polymère est un siloxane à chaîne ramifiée.

- 5 Pour plus de détails quant aux fluides à chaînes ramifiées, on peut se reporter par exemple au brevet des E.U.A. n° 4 005 023 délivré le 25 Janvier 1977 au nom de Brown et coll.

Ces fluides MDT peut généralement être préparés par des procédés d'hydrolyse de la même manière que les polysiloxanes linéaires. Un procédé courant d'hydrolyse utilise de préférence un mélange renfermant 80 à 90 % en mole de R_2SiX_2 , 5 à 10 % en mole de R_3SiX et 4 à 10 % en mole de $RSiX_3$, où X est un halogène et, de préférence, le chlore et où R est tel que défini précédemment. En utilisant ces proportions d'organohalogénosilanes, il est possible d'obtenir un fluide de silicone ayant un certain nombre d'atomes de silicium et le fluide de silicone résultant offre la viscosité voulue d'au moins approximativement 100 centistokes à 25°C.

- 25 Pour l'hydrolyse, on ajoute une partie de mélange d'organohalogénosilane à 3 à 6 parties d'eau. On préfère utiliser un excès d'eau de manière à hydrolyser tous les groupes halogéno présents, ce qui garantit que les proportions correctes de liaisons siloxanes seront formées dans le polymère. Bien que la réaction puisse être effectuée à la température ambiante, on préfère faire réagir les organohalogénosilanes avec l'eau à une température comprise entre 40 et 70°C de façon à accomplir la réaction aussi efficacement que possible. De préférence, l'addition des organohalogénosilanes à l'eau est

II

faite en 1/2 heure à 2 heures sous agitation. Il n'est pas souhaitable d'utiliser un solvant dans cette réaction d'hydrolyse. La présence de solvants organiques tels que le xylène ou le toluène provoque la formation de produits cycliques
5 indésirables.

Une fois terminée l'addition des organohalogénosilanes à l'eau, au cours d'une période qui peut prendre jusqu'à 4 heures, on laisse le mélange reposer et observe la formation d'une couche de polymère de silicone et d'une couche aqueuse.
10 L'eau est séparée par décantation ou soutirée, et l'on ajoute à la couche de polymère de silicone un volume égal, ou plus, d'eau. On agite pour dissoudre le chlorure d'hydrogène qui peut être présent dans la couche de polymère de silicone.

L'eau de lavage est ensuite soutirée et on répète le processus de lavage avec une nouvelle quantité d'eau. Bien que la plus grande partie du chlorure d'hydrogène formé au cours de la réaction d'hydrolyse se soit séparée sous la forme de gaz, une fraction de ce sous-produit est piégée dans la couche de polymère de silicone. C'est pourquoi on a besoin du
15 lavage à l'eau pour chasser ce chlorure d'hydrogène piégé. Il est souhaitable qu'il n'y ait pas plus de 10 parties par million de chlorure d'hydrogène dans le polymère de silicone final, car la présence de ce dernier dégrade le fluide de silicone à chaîne ramifiée, laquelle dégradation survient lors-
20 que le fluide est soumis à des températures élevées.

Une fois le lavage terminé, on ajoute à la couche de fluide de silicone à chaîne ramifiée de petites quantités d'une base courante pour neutraliser le chlorure d'hydrogène qui pourrait encore être présent dans la couche de fluide de
30 silicone. Une telle base peut être l'hydroxyde de sodium,

l'hydroxyde de potassium ou une base faible, telle que le bicarbonate de sodium, que l'on préfère. Après l'addition de la base, les sels formés sont éliminés du fluide de silicone par filtration de ce dernier au travers d'argile ordinaire 5 ou d'un filtre à terres de diatomées. A ce stade, le fluide de silicone peut être utilisé selon la présente invention. De préférence, on soumet le fluide de silicone à chaîne ramifiée à une réaction de mise en équilibre en présence de 5 à 15 parties par million d'une base forte ou d'un acide fort 10 à une température comprise entre 170°C et 200°C, de manière à produire un grand nombre de molécules de polymère ayant un certain nombre moyen d'atomes de silicium. Donc, on ajoute de préférence au fluide de silicone à chaîne ramifiée de 5 à 15 parties par million d'une argile traitée à l'acide telle 15 que de la terre à foulon traitée à l'acide et l'on chauffe le mélange résultant dans la gamme de température indiquée ci-dessus, pendant de 2 à 4 heures. A l'issue de cette période, si le catalyseur utilisé était de la terre à foulon, on peut séparer ce catalyseur par filtration.

20 Si l'on utilise un autre type de catalyseur tel que l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'acide toluène-sulfonique ou d'autres types de base forte ou d'acide fort, il faut neutraliser ce catalyseur dans le fluide de silicone équilibré, à l'aide d'une base ou d'un acide selon 25 le cas.

Après la neutralisation, le fluide de silicone à chaîne ramifié est refroidi à la température ambiante et les sels constituant des impuretés dans le fluide sont séparés par filtration sur de l'argile ordinaire ou de la terre de diato- 30 mées. Ensuite, le fluide est chauffé à une température supé-

rieure à 200°C et, mieux, à une température de 280°C ou plus pour chasser la plus grande partie des produits cycliques formés au cours de l'hydrolyse, pendant le procédé de mise en équilibre. Les produits cycliques sont indésirables en ce sens que, dans le produit final, leur présence abaisse le point d'ébullition du fluide de silicone. Après l'étape de purification qui prend d'environ 1 à 4 heures, on refroidit le fluide à la température ambiante et on peut alors l'utiliser tel quel selon l'invention, comme polymère de silicone de base. En général, un tel fluide de silicone à chaîne ramifiée a une viscosité comprise entre 5 et 100 centistokes à 25°C et, dans chaque molécule de polymère d'un tel fluide, il peut y avoir de 10 à 1000 atomes de silicium.

En fait, le polymère de silicone de base décrit ci-dessus pourrait être utilisé comme fluide hydraulique en soi, mais on peut obtenir des résultats extrêmement avantageux en combinant 100 parties en poids de ce polymère de base avec jusqu'à 5 parties en poids d'un fluide copolymère polydialkylsiloxane à chaînes terminales dialkylalcoxysilyle. Pour plus de détails quant à ces copolymères, on peut se reporter au brevet des E.U.A. n° 4 056 546 délivré le 1 Novembre 1977 au nom de Brown.

Ce copolymère fluide est également produit par hydrolyse d'organohalogénosilanes. De préférence, le mélange réactionnel est formé de 75 à 95 % en mole de motifs R_2SiX et de 5 à 25 % en mole de motifs $RSiX_3$. Le mélange réactionnel que l'on préfère encore davantage est formé de 85 % en poids de R_2SiX_2 et de 15 % en poids de $RSiX_3$. Ainsi, le mélange réactionnel préféré ne contient pas de quantité appréciable de SiX_4 et

I4

de R_3SiX . On ajoute une quantité suffisante d'eau pour hydrolyser au moins 25 % en mole de chlore ou autre halogène. De préférence, on hydrolyse 50 à 85 % en mole d'halogène. En général, on ajoute jusqu'à approximativement 3.5 moles d'eau par mole de mélange d'organohalogénosilane. L'eau est ajoutée lentement aux silanes sous agitation de manière à obtenir un mélange uniforme de l'eau dans les silanes et une hydrolyse convenable de ceux-ci. Bien que la réaction soit exothermique, l'évaporation et le dégagement du chlorure d'hydrogène formé abaisse normalement la température du milieu réactionnel entre 0 et 20°C et, mieux, entre 0 et 10°C. On préfère maintenir la température du mélange réactionnel au dessous de 20°C pendant l'addition de l'eau aux organosilanes et, mieux, au dessous de 10°C pour empêcher que les organohalogénosilanes s'évaporent du mélange réactionnel.

L'hydrolysate résultant est un fluide de polymère de silicone comportant un certain nombre d'atomes de chlore comme substituants sur les atomes de silicium, ce, selon la quantité d'eau ajoutée au cours de l'hydrolyse. On obtient une solution de cet hydrolysate en ajoutant à celui-ci un des solvants organiques non-miscibles à l'eau bien connus, inerte par rapport aux atomes de chlore de l'hydrolysate. Un tel solvant organique non-miscible à l'eau peut être, par exemple, le toluène, le xylène, le benzène, l'octane, l'heptane, le cyclohexane, etc. La solution résultante est ensuite chauffée à une température comprise entre 25°C et 100°C et, mieux, entre 25°C et 50°C, stade auquel l'hydrolyse est sensiblement terminée et l'hydrolysate est en solution dans le solvant organique.

A ce point, les atomes de chlore de l'hydrolysate peuvent

15

être remplacés en condensant l'hydrolysate avec un alcool. Comme exemples d'alcools pouvant être utilisés, on peut citer ROH, ROR'OH, ROR'OR'OH, $R(OC_xH_{2x})_nOH$ et $R - \underset{H}{N} - R'CH$ où R et R' sont tels que définis précédemment. H

5 L'alcool que l'on préfère et qui peut être utilisé est le méthoxy-2 éthoxy-2 éthylène et ses homologues supérieurs. On a constaté que cet alcool donne un additif pour fluide de freinage qui est très compatible avec les fluides de freinage formés de polyéthers à base de glycol. Le groupe substituant polyéther et le groupe substituant amine peuvent
10 également être utilisés pour donner des fluides hydrauliques fortement compatibles avec les fluides de freinage formés de polyéther à base de glycol. En outre, le groupe substituant amine tamponne le fluide de silicone et rend le fluide de
15 silicone légèrement basique ce qui est parfois souhaitable.

De préférence, on peut utiliser la quantité stoechiométrique d'alcool nécessaire à la réaction avec les atomes de chlore. Pour aboutir à une condensation complète des groupes alcools ou un remplacement des atomes de chlore par des
20 groupes alcool, on préfère utiliser un excès d'au moins 10% en mole de réactif alcoolique décrit ci-dessus.

L'alcool est simplement ajouté à la solution de fluide de polymère de silicone et le solvant organique non-miscible à l'eau en agitant convenablement. De préférence, on effectue
25 la réaction à une température comprise entre 25 et 100°C et, mieux entre 25°C et 50°C, de façon que le chlorure d'hydrogène formé puisse se dégager facilement du mélange réactionnel. Cette réaction demande de 30 mn à 4 heures. On doit noter que la phase d'hydrolyse de la réaction demande de 1 heure à 4 heures, selon la quantité d'eau ajoutée aux organohalogénosilanes ou aux halogénosilanes. Une fois ajouté l'alcool au cours de la

période de temps mentionnée plus haut et une fois terminée la condensation à une température comprise entre 25°C et 50°C, on chauffe le mélange réactionnel au reflux du solvant organique non-miscible à l'eau, c'est-à-dire entre 100°C et 180°C, 5 après quoi tout le solvant contenu dans le produit polymère ainsi que tout l'excès d'alcool, et l'éventuel chlorure d'hydrogène restant sont chassés sous vide. En plus de cette élimination du solvant organique non-miscible à l'eau, de l'excès d'alcool et l'éventuel chlorure d'hydrogène restant, il 10 est également nécessaire de chasser tous les siloxanes cycliques formés au cours du procédé car ces siloxanes cycliques sont nuisibles dans le fluide hydraulique de silicone. En effet, leur présence a tendance à abaisser la compatibilité du fluide avec d'autres fluides hydrauliques. L'étape de purification 15 demande en général de 1 à 4 heures. En outre, on peut chauffer le polymère de silicone à 185°C pendant de 5 à 10 mn pour chasser une partie des disiloxanes qui peuvent avoir été formés. Il n'est pas souhaitable qu'une grande quantité de tels disiloxanes soit présente dans le fluide polymère 20 selon l'invention, en particulier lorsque le fluide polymère doit être utilisé comme fluide de freinage. La présence de tels disiloxanes dans le fluide de polymère de silicone selon l'invention affecte, de manière nuisible, le point d'ébullition du fluide et débouche sur la formation de produits volatils 25 libérés aux températures élevées. Cependant, tous les disiloxanes formés selon l'invention peuvent être laissés dans le fluide sans pour autant nuire vraiment aux avantages de ce dernier, lorsque ce fluide est destiné à servir de fluide de freinage. Lorsqu'on le refroidit à la température ambiante, 30 le fluide de polymère de silicone a une viscosité comprise

entre 2 et 400 centistokes à 25°C et, mieux, entre 7 et 20 centistokes à 25°C. Un tel fluide de silicone est un mélange de polymères comprenant 2 à 2000 atomes de silicium dans le polymère, le polymère moyen comprenant 20 à 40 atomes de silicium.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré du procédé ci-dessus, on utilise 85 % en poids d'organohalogénosilanes de formule R_2SiX_2 et 15 % en poids, par rapport au poids total des organohalogénosilanes, d'organohalogénosilanes de formule $RSiX_3$. A ce mélange, on ajoute suffisamment d'eau pour hydrolyser 25 % en mole des atomes de chlore présents. Les autres atomes de chlore des silicones sont remplacés par des motifs alcool. On obtient ainsi un polymère de silicone fluide comprenant 20 à 48 % en poids de groupes MO ou hydrocarbonoxy par rapport au poids total du fluide. Un tel fluide de polymère de silicone est extrêmement compatible avec la plupart des fluides de silicone utilisables comme fluides de freinage et avec la plupart des fluides de freinage non silicones, ainsi qu'avec d'autres types de fluides hydrauliques.

Dans une forme de mise en oeuvre plus générale de l'invention, on ajoute suffisamment d'eau pour le processus d'hydrolyse pour que, dans le polymère fluide de silicone final, il y ait de 5 % à 100 % en mole de groupes du type hydrocarbonoxy, c'est-à-dire des groupes MO, par rapport à la quantité molaire totale de groupes substituants présents dans le polymère de silicone.

La phase critique dans la production de ce fluide copolymère réside dans le choix de la quantité d'eau utilisée par rapport à la quantité d'organohalogénosilanes, quantité

qui doit être telle que les liaisons siloxanes ne se forment que dans la proportion voulue. Les atomes de chlore qui restent dans le polymère de silicone hydrolysé sont naturellement remplacés par des motifs alcool lorsque l'on ajoute l'alcool au polymère. Ainsi, la quantité d'eau utilisée pour l'hydrolyse, non seulement commande la masse molaire du polymère final et donc sa viscosité, mais encore commande la quantité de groupes hydrocarboxy présents dans le polymère de fluide de silicone.

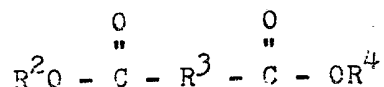
- 10 Dans le cas préféré où le mélange d'organohalogénosilane ne renferme que des motifs R_2SiX_2 et des motifs $RSiX_3$, on préfère utiliser de 0 à 0,93 mole d'eau par mole de R_2SiX_2 présente dans le mélange d'organohalogénosilane et de 0 à 1,4 mole d'eau par mole de $RSiX_3$ présente dans ce mélange.
- 15 Mieux, on utilise 85 % en poids de R_2SiX_2 et 15 % en poids d'organohalogénosilane de formule $RSiX_3$, où X représente le chlore, et on ajoute au mélange 0,8 mole d'eau par mole de mélange de manière à hydrolyser 75 % en mole des atomes de chlore présents dans les silanes et à former des liaisons
- 20 siloxane. Les atomes de chlore restants sont remplacés par des motifs de type hydrocarboxy.

La composition formée du polymère à base de fluide MDT et l'additif formé du siloxane copolymère hydrocarboxy décrits ci-dessus produisent un fluide hydraulique satisfaisant.

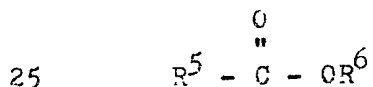
- 25 On peut cependant ajouter des additifs facultatifs pour donner des propriétés avantageuses au fluide. Ainsi, dans les systèmes de freinage hydrauliques des automobiles, il est souhaitable que le fluide de freinage fasse gonfler les pièces en caoutchouc et le caoutchouc qui constituent le système
- 30 de 0,1 à 2 %, de manière à améliorer l'étanchéité au niveau

de ces pièces. On a constaté que, dans certains cas, les fluides de silicone ne possèdent pas l'effet de gonflement voulu sur différents types de caoutchoucs utilisés dans les systèmes de freinage des automobiles. En conséquence, il peut
 5 être souhaitable d'ajouter un additif faisant gonfler le caoutchouc au mélange de fluides hydrauliques. On doit noter que lorsque les copolymères de polysiloxanes identifiés ci-dessus ont une fonctionnalité amine ou ester, ils font gonfler les pièces en caoutchouc du système de freinage hydraulique à un
 10 degré suffisant, de sorte que l'on obtient une étanchéité convenable. Cela est vrai lorsque ces polysiloxanes sont présents à une concentration de 5 % en poids ou plus dans le mélange de fluide hydraulique. On doit également noter que les polyéthers à base de glycol jouent à la fois le rôle
 15 d'additifs conférant une tolérance à l'eau que d'additifs faisant gonfler le caoutchouc.

Ainsi, par rapport au poids total de mélange de fluide hydraulique, on ajoute de préférence de 1 à 5 % en poids d'additifs faisant gonfler le caoutchouc choisis entre les
 20 solvants organiques, les esters de formule :



et les esters de formule



25 dans lesquelles R^2 et R^4 sont choisis entre les radicaux hydrocarbonés monovalents et les radicaux hydrocarbonés monovalents halogénés ayant de 4 à 15 atomes de carbone et sont, de préférence, des radicaux alkyle ayant de 4 à 15
 30 atomes de carbone ; R^5 et R^6 sont tels que définis pour R^2 ,

20

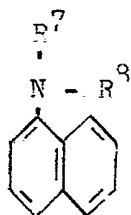
et R^4 et R^3 sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents et les radicaux hydrocarbonés divalents halogénés ayant de 5 à 12 atomes de carbone. De préférence, R^3 est un radical alkylène ayant de 5 à 12 atomes de carbone.

5 Les solvants organiques pouvant être utilisés comme additifs faisant gonfler le caoutchouc peuvent être des solvants organiques inertes tels que les essences minérales, le xylène, le toluène et les fractions hydrocarbures de faible masse molaire. En général, cependant, ce n'est pas ces sol-
10 vants que l'on préfère, mais plutôt les esters indiqués ci-dessus. Parmi les additifs faisant gonfler le caoutchouc, ceux que l'on préfère entre tous sont l'azélate de dioctyle, l'adipate de dioctyle et le sébacate de dioctyle. On préfère que ces additifs soient ajoutés à une concentration de 1 à 5 %
15 en poids par rapport au mélange de fluide hydraulique total de manière à lui conférer les propriétés de gonflement voulues.

Une combinaison d'additifs faisant gonfler le caoutchouc particulièrement efficace est formée d'un mélange d'azélate de dioctyle et de phosphate de tributyle.

20 Il peut être également souhaitable d'ajouter au fluide de silicone à une concentration de 0,05 à 2 % en poids par rapport au fluide hydraulique total, un additif anti-corrosion choisi entre les sels de zinc de l'acide naphtéinique et un composé de formule :

25

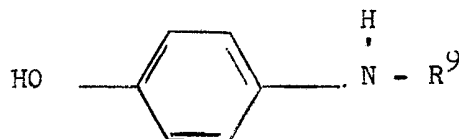


dans laquelle R^7 est choisi entre l'hydrogène et les radicaux

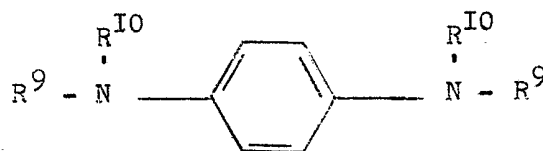
2I

alkyle inférieurs ayant de 1 à 8 atomes de carbone et R^8 est choisi entre les radicaux aryle, les radicaux aralkyle et les radicaux aryle halogénés, et il est de préférence un radical phényle. Comme additifs anti-corrosion plus spécifiques, 5 on peut citer des composés tels que la phényl-naphtylamine et l'acide nonylphénylacétique, et les produits de marques tels que la formule RP-2 de duPont et l'Ortholium fabriqué par E.I. duPont de Nemours & Co.

En outre, on peut utiliser, à une concentration de 1 à 10 5 % en poids, par rapport au mélange de fluide hydraulique total, un composé antioxydant choisi entre ceux de formule :

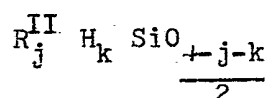


15 et



dans laquelle R^{10} est choisi entre l'hydrogène, les radicaux 20 hydrocarbonés monovalents et les radicaux hydrocarbonés monovalents halogénés, et est de préférence choisi entre l'hydrogène et les radicaux alkyle inférieur ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; R^9 est choisi entre les radicaux hydrocarbonés monovalents et les radicaux hydrocarbonés monovalents halo- 25 gènes, et est de préférence un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On préfère que, dans les formules ci-dessus de composés phényle anti-oxydants, R^{10} soit l'hydrogène ou un radical méthyle et R^9 soit un radical méthyle. En outre, on peut utiliser comme additif anti-corrosion, à une 30 concentration de 0,01 à 2 % en poids, par rapport au fluide

hydraulique total, d'un hydrogénéopolysiloxane de formule :



dans laquelle R^{II} est choisi entre les radicaux alkyle ayant 5 de 1 à 8 atomes de carbone, j est un nombre compris entre 1,11 et 2,02, k est un nombre compris entre 0,023 et 1,00, et la somme j + k est comprise entre 2,024 et 3,00. Ainsi, comme indiqué plus haut, on peut ajouter au fluide de silicone divers types d'additifs faisant gonfler le caoutchouc, additifs 10 anti-corrosion et additifs anti-oxydants, soit seul, soit combinés les uns avec les autres, pour augmenter les propriétés du fluide de silicone hydraulique, lorsqu'il est destiné à être utilisé dans un système hydraulique et, en particulier, dans un système hydraulique de freinage d'automobile. On doit 15 comprendre qu'il y a de nombreux autres types d'additifs anti-oxydants et d'additifs faisant gonfler le caoutchouc susceptibles d'être employés avec le fluide de silicone pour en améliorer les propriétés. Les composés que l'on a mentionné ci-dessus ne sont que les composés préférés. On n'a cité que 20 les composés additifs préférés pour ne pas alourdir inutilement la présente description d'informations bien connues de l'homme de métier. On peut ajouter au fluide de silicone selon l'invention n'importe quel additif faisant gonfler le caoutchouc et n'importe quel additif anticorrosion connus, pour autant 25 que ces additifs soient compatibles avec les fluides de silicone. On peut également comprendre que les additifs faisant gonfler le caoutchouc et les additifs anti-corrosion peuvent être utilisés soit seuls, soit combinés. L'invention étend sa portée au mélange de fluide de silicone hydraulique formé 30 du fluide de silicone soit seul, soit combiné aux additifs

anti-oxydants, aux additifs anti-corrosion et aux additifs faisant gonfler le caoutchouc, lesquels additifs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres.

Ainsi, dans le mélange hydraulique particulier selon l'invention, on peut utiliser, en plus du fluide de silicone, toutes combinaisons des composants ci-dessus.

On peut ajouter au fluide de silicone linéaire de formule (1), d'autres classes d'additifs, tels que des agents tampons, etc. qui entrent également dans le cadre de l'invention, pour donner un fluide hydraulique présentant des propriétés améliorées dans un domaine particulier.

EXEMPLE I

On a obtenu le polymère de base silicone MDT en procédant à une réaction de mise en équilibre entre de l'octaméthyl cyclotétrasiloxane et un fluide de polyméthylsiloxane ayant approximativement 7% de trifonctionnalité. On utilise suffisamment de stoppeur de chaîne pour produire une huile ayant une viscosité d'environ 30 centistokes. A 92 parties de ce fluide de base, on ajoute 1 partie d'additif silicone à groupement fonctionnel hydrocarboxy pour produire le nouveau fluide hydraulique selon la présente invention. L'additif a été préparé comme suit :

Dans un cuve d'hydrolyse à résine propre et sèche, on introduit 100 parties de diméthyl-dichlorosilane et 15,5 parties de méthyltrichlorosilane, après quoi on commence à agiter. On ajoute lentement 13,4 parties d'eau au mélange de silane. Du fait que la réaction est endothermique, la température chute au fur et à mesure que se dégage HCl. L'HCl est évacué au moyen d'un épurateur sans application du vide pour ne pas perturber l'équilibre des silanes et les préserver dans

le milieu. On introduit continuellement l'eau pour maintenir la température de la charge à approximativement 0 à 5°C. Une fois que l'eau a été introduite, on applique un chauffage modéré pour chasser l'HCl restant. On poursuit le chauffage à 5 70°C pendant 10 mn. Ensuite, on introduit 77,2 parties de méthoxy-éthoxy-éthoxy-éthanol (MEEE) dans le réacteur. La réaction d'alcoxylation se poursuit aussi longtemps que la température est supérieure ou égale à 60°C. La réaction est légèrement exothermique et on peut éliminer une quantité 10 additionnelle de HCl. Lorsque tout le MEEE est ajouté, on chauffe le mélange au reflux sous vide modéré pour chasser tout acide résiduel. S'il y a moins de 0,1 % HCl dans le milieu, la réaction peut continuer. Si la concentration en HCl est supérieure à 0,1 % HCl, on peut traiter le mélange avec 15 approximativement 6,7 parties d'alcool, après quoi on poursuit le reflux pendant 2 heures. A ce moment, l'alcool est chassé et on peut effectuer une prise d'essai pour vérifier la teneur en acide. Si la concentration en acide trouvée est satisfaisante, on introduit approximativement 10 parties 20 d'ammoniac dans le mélange sous une pression, dans le réacteur, de 0,21 kg/cm³ à 0,35 kg/cm³ pendant 10 mn. On élimine la pression résiduelle de NH₃, puis soumet de nouveau la charge du réacteur au vide et à une température d'approximativement 205 à 215°C pour chasser les produits légers. On poursuit le 25 chauffage pendant 15 mn après quoi on refroidit la charge à moins de 60°C. On peut ensuite filtrer la charge et la traiter sur Celite, de la terre à foulon à 1/2 % et du noir de carbone à 0,1 % pour faire disparaître la teinte prise.

EXEMPLE 2

30 A 100 parties en poids de fluide de silicone pour freinage

hydraulique de l'exemple I, on ajoute 3,5 parties de phosphate de tributyle, 3,0 parties d'azélate de di(éthyl-2)hexyle, 0,004 partie de "Oil Violet IRS" et 0,008 partie de rouge Perox. On produit ainsi un fluide de freinage pourpre ayant 5 des propriétés satisfaisantes à l'égard du gonflement du caoutchouc.

Le fluide de silicone préparé selon le présent exemple a été soumis à divers essais pour fluide de freinage, en vue de déterminer s'il est approprié à l'usage auquel il est des- 10 tine ou s'il présente des propriétés améliorées.

Un essai que l'on peut mettre en oeuvre est l'essai d'ébullition au reflux en équilibre à sec. Cet essai est effectué en plaçant 60 ml de fluide hydraulique dans un flacon et en le faisant bouillir dans des conditions d'équilibre détermi- 15 nées dans un flacon de 100 ml. La température moyenne du fluide en ébullition à l'issue de la période de reflux est déterminée et corrigée, si besoin est, en fonction de la pression atmosphérique, la valeur finale étant le point d'ébullition au reflux en équilibre. Le fluide hydraulique du 20 présent exemple donne une valeur de plus de 260°C.

On a effectué un essai d'ébullition au reflux en équilibre humide, en ajoutant au fluide hydraulique de l'exemple 2 10% en poids d'eau et 0,1 % d'acide chlorhydrique 3N. Le spectre infra-rouge révèle l'existence d'une grande liaison 25 OH, l'absence de bande d'eau et une légère augmentation de la longueur du polymère, ainsi qu'une certaine teneur en groupe silanol. L'essai d'ébullition au reflux à l'équilibre humide a donné une valeur supérieure à 260°C. Cette valeur n'est que de 105°C dans le cas d'un fluide de glycol courant, 30 lorsqu'il refferme la même quantité d'eau élevée, ce qui montre la supériorité du fluide de silicone selon

l'invention qui conserve son point d'ébullition élevé et qui est compatible avec une grande quantité d'eau. La présence d'une telle quantité d'eau n'affecte ni la stabilité du fluide aux températures élevées ni son point d'ébullition élevé.

- 5 L'eau ne peut ainsi s'évaporer hors du fluide de silicone et former de la vapeur bloquant les conduites, ce qui peut arriver avec un fluide à base de glycol.

L'essai de corrosion consiste à polir, à nettoyer et à peser 6 bandes de métal déterminé pour essai de corrosion et à les assembler comme indiqué par les normes. Cet ensemble est disposé selon l'essai J-1703 de la "Society of automobile engineers" dans un récipient pour essai de corrosion et immergé dans le fluide de freinage. Le récipient est bouché et placé dans un four à 100°C pendant 120 heures. Après enlèvement du récipient du four et refroidissement de ce dernier, on examine les bandes et les soumet à des essais. On recherche si les bandes métalliques présentent des dépôts cristallins superficiels ou si de tels dépôts se sont formés sur les parois en verre du récipient. On examine également s'il s'est produit une sédimentation dans le mélange de fluide et d'eau. On pèse les bandes métalliques en vue de déterminer une éventuelle perte de poids et effectue d'autres mesures. Les résultats obtenus en matière de perte de poids sont de 0,01 mg/cm² en ce qui concerne la bande d'acier, de 0,01 mg/cm² en ce qui concerne la bande d'aluminium, de 0,01 mg/cm² en ce qui concerne la bande de laiton, de 0,01 mg/cm² en ce qui concerne la bande de cuivre, le bande de fer n'ayant, quant à elle, subi aucune perte de poids. Il ne s'est pas produit de gélification du fluide à la température élevée utilisée, non plus qu'aux basses températures de 23 ± 5°C.

Il n'y a pas de dépôt dans le fluide et le sédiment pesé est inférieur à 0,1 % en poids du fluide. Après l'essai, le pH du fluide est compris entre 7 et 11.

L'essai suivant concerne l'effet sur le caoutchouc de quatre coupelles de caoutchouc de butadiène styrène déterminés. On a mesuré les coupelles ainsi que la dureté des caoutchoucs. Cet essai est connu sous le nom de Essai de gonflement du caoutchouc J-1703. Dans cet essai, les coupelles ont été placées deux par récipient et ont été immergées dans le fluide hydraulique de l'exemple 2. On a chauffé un récipient à 70°C pendant 120 heures et l'autre à 120°C pendant 70 heures. Ensuite, on a enlevé les coupelles des récipients, les a lavées et les examinées en vue de déterminer une éventuelle désintégration. On a de nouveau mesuré les coupelles et leur dureté. On a constaté que le fluide offrait des propriétés de gonflement satisfaisantes sur le caoutchouc.

On a également effectué un essai d'aspect du fluide aux basses températures, lequel consiste à prendre le fluide hydraulique de l'exemple 2 et à l'abaisser aux températures minimales qu'il est censé pouvoir subir, telles que -40°C, puis à rechercher s'il est limpide, s'il s'est produit une gélification, si la viscosité est devenue excessive, si le fluide est thixotrope. Le fluide hydraulique de l'exemple 2 renfermant 3,5 % d'eau ne présente ni cristallisation, ni turbidité ou sédimentation à -40°C et, lorsque l'on retourne la bouteille renfermant l'échantillon à l'essai, le temps nécessaire à une bulle d'air pour parvenir à la surface supérieure du fluide est d'une seconde.

Un essai de tolérance d'eau a également été effectué. Pour ce faire, on a dilué le fluide hydraulique de manière

qu'il y ait 3,5 % d'eau dans le fluide et on l'a stocké à de basses températures comprises entre -40°C et -50°C pendant 24 heures. Le fluide aqueux froid est tout d'abord examiné sur le plan de sa limpidité, de son éventuelle stratification 5 ou sédimentation, puis placé dans un four à 60°C pendant 24 heures. Ensuite, on l'enlève du four et le réexamine du même point de vue. Lorsqu'on le soumet à cet essai, le fluide de l'exemple 2 est limpide et il ne présente ni stratification, ni sédimentation. En outre, même après avoir été placé dans 10 un four à 60°C pendant 24 heures, il ne présente toujours ni stratification, ni sédimentation.

Les essais décrits ci-dessus sont les essais particulièrement pertinents en matière de fluide de freinage. Ils montrent les propriétés avantageuses et supérieures du fluide 15 de l'exemple 2 et, plus généralement, du fluide hydraulique selon l'invention, utilisé comme fluide de freinage.

Les exemples donnés ci-dessus ont été décrits pour illustrer les avantages des mélanges de fluides hydrauliques selon l'invention par rapport aux fluides hydrauliques classiques, 20 et en particulier, par rapport aux fluides de freinage classiques. L'intention n'est en aucune manière de limiter l'application des mélanges de fluides hydrauliques au freinage de systèmes automoteurs ou d'autres systèmes de véhicules. Comme indiqué précédemment, le mélange de fluides de silicone 25 selon l'invention peut être utilisé dans n'importe quel type de système hydraulique, y compris n'importe quel type de système de freinage hydraulique pour n'importe quel type de véhicule.

REVENDICATIONS

1 - Fluide de silicone utilisable comme fluide hydraulique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un mélange de :

(a) 100 parties en poids d'un polymère de silicone de base comprenant, approximativement, 3 à 20 % en mole de motifs polymères de formule $R_3SiO_{1/2}$, 1.5 à 20 % en mole de motifs polymères de formule $RSiO_{1.5}$ et 60 à 95 % en mole de motifs polymères de formule R_2SiO , et une viscosité d'approximativement 1 à 200 centistokes à 25°C, et

10 (b) approximativement 0,5 à 5,0 parties en poids d'un fluide de polydialkylsiloxane à groupements terminaux dialkylalcoxysilyle comprenant 10 à 60 % en mole de motifs polymères de formule



et 40 à 90 % en mole de motifs R_2SiO , et ayant une viscosité d'approximativement 10 à 50 centistokes à 25°C,

formules dans lesquelles R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, M est choisi entre 20 les radicaux R-, ROR'-, ROR'OR'-, $R(OC_xH_{2x})_n$ - et $R-N-R'$ - où R est tel que précédemment défini, R' est H choisi entre les radicaux alkylène et arylène ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, x est compris entre 2 et 4, et n est 25 compris entre 4 et 100.

2 - Fluide de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme, en outre, approximativement, 2 à 15 parties en poids d'un additif faisant gonfler le caoutchouc ou d'un mélange de tels additifs.

3 - Fluide de silicone selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il renferme, approximativement, 1 à 7,5 parties en poids de phosphate de tributyle et 1 à 7,5 parties en poids d'azélate de dioctyle.

5 + - Fluide de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme, en outre, une quantité efficace de colorant lui donnant une teinte pourpre.

5 - Fluide de silicone selon la revendication 4, caractérisé en ce que le colorant est un mélange de "oil violet 10 IRS" et de rouge Perox.

6 - Fluide de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de silicone de base comprend, approximativement 10 à 15 % en mole de motifs $R_3SiO_{1/2}$ et 2 à 6 % en mole de motifs $RSiO_{1,5}$, R représentant des radicaux choisis entre les radicaux éthyle et méthyle.

7 - Fluide de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide de siloxane à chaînes alcoxy terminales renferme en outre jusqu'à 25 % en mole de motifs polymères choisis parmi les motifs $R-Si-O_{1/2}$, $R-Si-O_{2/2}$ et $R-Si-O_{3/2}$, ainsi que parmi les mélanges de ces motifs, et en ce qu'il a une viscosité d'approximativement 2 à 400 centistokes à 25°C.

8 - Fluide de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide de siloxane à chaînes alcoxy terminales est un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux diméthyl-méthoxy triglycol.

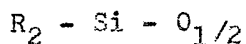
9 - Procédé de transmission d'une force au travers d'un système de freinage hydraulique comportant des moyens d'ac-

tionnement hydraulique, des moyens actionnés hydrauliquement et des conduites hydrauliques réunissant les moyens d'actionnement hydrauliques aux moyens actionnés hydrauliquement, lequel procédé consiste essentiellement à remplir les moyens d'actionnement hydraulique, les moyens actionnés hydrauliquement et les conduites hydrauliques d'un mélange de fluides de silicone hydrauliques ayant une tolérance convenable vis-à-vis de l'eau, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un fluide composé de :

10 (a) 100 parties en poids d'un polymère de silicone de base comprenant, approximativement, 3 à 20 % en mole de motifs polymères de formule $R_3SiO_{1/2}$, 1,5 à 20 % en mole de motifs polymères de formule $RSiO_{1,5}$ et 60 à 95 % en mole de motifs polymères de formule R_2SiO , et une viscosité d'approximativement 15 1 à 200 centistokes à 25°C, et

(b) approximativement 0,5 à 5,0 parties en poids d'un fluide de polydialkylsiloxane à groupements terminaux dialkylalcoxysilyle comprenant 10 à 60 % en mole de motifs polymères de formule

20



et 40 à 90 % en mole de motifs R_2SiO , et ayant une viscosité d'approximativement 10 à 50 centistokes à 25°C,

25 formules dans lesquelles R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, M est choisi entre les radicaux R-, RCR'-, ROR'OR'-, $R(OC_xH_{2x})_n$ - et R-N-R' où R est tel que précédemment défini, R' est H choisi entre les radicaux alkylène et arylène ayant jusqu'à 30 20 atomes de carbone, x est compris entre 2 et 4, et n est

compris entre 4 et 100.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le fluide de silicone hydraulique renferme, en outre, approximativement, 2 à 15 parties en poids d'un additif 5 faisant gonfler le caoutchouc ou d'un mélange de tels additifs.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluide renferme, approximativement, 1 à 7,5 parties en poids de phosphate de tributyle et 1 à 7,5 parties en poids d'azélate de dioctyle.

10 12 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le fluide renferme, en outre, une quantité efficace de colorant lui donnant une teinte pourpre.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le colorant est un mélange de "oil violet IRS" et de 15 rouge Perox.

14 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le fluide de siloxane à chaînes alcoxy terminales renferme en outre jusqu'à 25 % en mole de motifs polymères choisis parmi les motifs $R-Si-C_{1/2}$, $R-SiO$ et $R-SiC_{3/2}$, ainsi 20 que parmi les mélanges $\begin{pmatrix} O \\ \cdot \\ M \end{pmatrix}_2$ $\begin{matrix} O \\ \cdot \\ M \end{matrix}$ de ces motifs, et en ce qu'il a une viscosité d'approximativement 2 à 400 centistokes à 25°C.

15 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en 25 ce que le fluide de siloxane à chaînes alcoxy terminales est un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux diméthylméthoxy triglycol.