

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

22 Date de dépôt : 18 décembre 1987.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 23 juin 1989.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : BORDE PROTECTION S.A., Société Ano-
nyme. — FR.

72 Inventeur(s) : Pierre Borde.

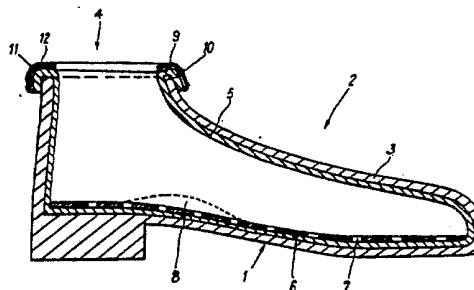
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Pierre Loyer.

54 Chaussure de protection en matière élastomère silicone anti-adhérente aux peintures polyuréthanes.

57 L'invention concerne une chaussure de protection contre les projections de peinture polyuréthane. Elle comporte une coquille 3 extérieure d'un seul tenant, la tige 2 et la semelle 1 formant une seule pièce en matière non adhérente, un chausson 5 intérieur, une semelle 6 semi-rigide avec perforations d'aération 7, et la matière de la coquille est un élastomère silicone vulcanisé à chaud comportant :

- 100 parties d'une gomme diorganopolysiloxanique de viscosité supérieure à 1 000 000 m.P.s à 25 ° C;
- 5 à 150 parties d'une charge renforçante;
- 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique.



**CHAUSSURE DE PROTECTION EN MATIERE ELASTOMERE
SILICONE ANTI-ADHERANTE AUX PEINTURES POLYURETHANES.**

La présente invention se rapporte à une chaussure de protection contre les projections de peinture polyuréthane et à la matière qui la compose.

5 Dans l'industrie, en particulier dans l'industrie aéronautique et automobile, les peintures sont appliquées par pulvérisation : en aérosol, au pistolet, etc.

10 Les peintures polyuréthanes, dénommées par la suite peinture PUR, de par leurs avantages spécifiques s'imposent de plus en plus vis-à-vis des autres peintures notamment polyester et acryliques.

15 Un de ces avantages spécifiques est précisément le fait que ces peintures PUR séchent et durcissent à température ambiante ce qui permet d'éviter les risques de sous-cuisson et de sur-cuisson et ce qui permet d'utiliser la même peinture en première monte, en retouche et en réparation.

20 Les peintures PUR séchent et durcissent à température ambiante et, pulvérisées au pistolet, sont présentées le plus souvent sous la forme de 2 composants à mélanger au moment de l'emploi ; l'un des deux composants est une résine de polyester hydroxylée ou une résine acrylique hydroxylée, l'autre composant est un polyisocyanate monomère ou oligomère.

25 Cet avantage technique de séchage à température ambiante constitue en fait un inconvénient majeur pour l'applicateur de la peinture PUR au pistolet.

30 En effet, comme la peinture réticule à température ambiante et est extrêmement collante, l'applicateur se trouve rapidement littéralement collé sur le sol, même si ce dernier est un caillebotis c'est-à-dire une grille métallique.

35 En outre la peinture collée sur la semelle ou le dessus de la chaussure ne peut être décollée et la croûte de peinture durcie rend la chaussure (tige et semelle) rigide, cassante et rapidement inutilisable.

Pour résoudre ces problèmes d'adhérence, on a déjà proposé de réaliser d'une part des semelles de chaussure, d'autre part des sur-chaussures, en élastomère silicone vulcanisable à chaud.

5 Ainsi dans le brevet australien n° 51.867 on a déjà proposé des semelles de chaussure du type ci-dessus comme étant non adhérentes aux masses adhésives et fluides à chaud, en particulier les goudrons et bitumes. On indique en particulier dans ce brevet qu'il
10 est souhaitable d'utiliser un élastomère silicone qui présente à la fois une résistance à la déchirure élevée et une surface de contact dure, autrement dit une résistance convenable à l'abrasion.

15 Pour améliorer les propriétés mécaniques des élastomères silicones, il est connu par les brevets américains US A 2 878 195 et US A 3 021 292 de covulcaniser avec un catalyseur au soufre un mélange intime de caoutchouc nitrile, de gomme silicone et de charge, et éventuellement de noir de carbone. Par le
20 brevet français FR A 2 078 158 il est également connu de covulcaniser, à l'aide d'un peroxyde organique, un mélange intime d'une gomme silicone de préférence fluorée, d'une gomme nitrile et de charge.

25 Le brevet américain US A 4 234 702 vise également des alliages de gomme silicone et de gomme nitrile vulcanisés aux peroxydes organiques et compatibilisés par une huile diorganopolysiloxane porteur de groupes alkyle à longue chaîne.

30 Cependant aucune des compositions décrites dans ces brevets ne permet de résoudre le problème de l'adhérence de façon satisfaisante. La présente invention a précisément pour but, de proposer une chaussure qui présente à la fois :

- 35 - des propriétés mécaniques satisfaisantes au niveau de la flexibilité, de la souplesse, de la résistance à l'abrasion et de la résistance à la déchirure,
 - une résistance convenable aux solvants utilisés dans les peintures PUR,

- des propriétés anti-adhérentes telles que la peinture PUR reticulée n'adhère pas ou n'adhère que faiblement à la chaussure (tige et semelle),
- des propriétés antistatiques,
- 5 - des moyens adaptés pour fixer de façon amovible et étanche à la peinture le haut de la chaussure au pantalon de l'applicateur.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne une chaussure de protection contre les projections de peinture polyuréthane laquelle est caractérisée en ce qu'elle comporte :

- une coquille extérieure souple d'un seul tenant, la tige et la semelle formant une seule pièce d'une même composition du type élastomère silicone à surface non adhérente à base de composés organopolysiloxaniques,

- un chausson en matière cellulosique, lequel chausson tapisse toute la surface intérieure de la coquille,

- une semelle, semi-rigide, comportant des perforations verticales d'aération et une voûte plantaire,

- et en ce que la composition de la coquille, comporte au moins les constituants organopolysiloxanes suivants, vulcanisés à chaud :

- a) 100 parties d'au moins une gomme diorganopolysiloxanique ayant une viscosité supérieure à 1 000.000 mPas à 25°C,
- b) 5 à 150 parties d'une charge renforçante,
- 30 c) 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique

et en ce que ces constituants sont vulcanisés à chaud.

La chaussure selon l'invention est encore remarquable par le fait que le bord supérieur du chausson est replié autour du bord supérieur de la coquille et est muni d'un moyen de fixation, du type bande auto-agrippante à bouclettes ou autre, la bande, le chausson et la coquille étant maintenus ensemble par tout moyen connu : collage, couture ou autre, et par le fait qu'elle est surmontée d'une guêtre de protection amovible, de même matière anti-adhérente que celle de la coquille, et assemblée sur la chaussure par ledit moyen de fixation.

Les compositions préférées selon la présente invention comprennent en poids :

- 5 a) 100 parties d'une gomme diorganopolysiloxanique ayant une viscosité supérieure à 1 000 000 mPa.s à 25°C, formée d'un enchaînement de motifs de formule R_2SiO , bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif de formule $R_3SiO_{0,5}$ et/ou un radical de formule OR' ; dans ces formules les symboles R, identiques ou
10 différents, représentent des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, phényle, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle au moins 60% de ces radicaux étant méthyle et au plus 3% étant vinyle, le symbole R' représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le
15 radical bétaméthoxy-éthyle,
- b) 5 à 150 parties d'une charge renforçante constituée par de la silice dont la surface spécifique est d'au moins 50 m²/g,
- 20 c) 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique,
- d) 0 à 15 parties d'une huile diorganopolysiloxanique de viscosité d'au plus 5 000 mPa.s à 25°C formée d'un enchaînement de motifs de formule R''_2SiO bloquée à chaque extrémité de sa
25 chaîne par un radical de formule OR' ; dans ces formules les symboles R'' , identiques ou différents, représentent des radicaux méthyle, phényle, vinyle, au moins 40% de ces radicaux étant méthyle et le symbole R' a la
30 signification donnée ci-avant dans a).

Les différents constituants des compositions selon l'invention seront explicités plus en détail ci-après.

35 A titre d'exemple et pour faciliter la compréhension de l'invention on a représenté au dessin annexé une vue en coupe longitudinale verticale d'une chaussure selon l'invention.

Comme toutes les chaussures, celle concernée par l'invention comporte une partie inférieure ou semelle 1

et une partie supérieure opposée à la semelle, ou tige 2.

Selon l'invention la semelle et la tige forment une seule et même pièce, moulée; en une matière souple anti-adhérente. La semelle 1 et la tige 2 forment une coquille 3 ouverte uniquement à sa partie arrière 4, et non sur le dessus de la tige.

Dans une variante de réalisation non représentée, le dessus de la tige peut être ouvert, ou comporte des soufflets permettant le passage aisé du pied, et tout moyen connu de même matière que celle de la coquille est prévu pour fermer cette ouverture ou ce soufflet.

Selon l'invention la chaussure comporte intérieurement un chausson 5 en matière souple, non synthétique, par exemple en coton afin que le pied ne soit pas en contact avec la matière de la coquille 3. Sur ce chausson on dispose une semelle 6 semi-rigide, perforée 7 et munie d'une voûte plantaire 8. Cette semelle est rigide pour conserver sa forme dans la chaussure, et souple afin de permettre sa mise en place dans la coquille fermée. La semelle 6 comporte des perforations 7 verticales afin d'assurer les échanges (thermique et transpiration) entre le pied et le chausson 5.

En outre selon une variante de réalisation, le bord supérieur 9 du chausson est replié autour du bord supérieur 10 de la coquille et présente ainsi une surface 11 tournée vers l'extérieur de la chaussure. Cette surface est munie d'un moyen de fixation 12 à une surface adjacente non représentée, par exemple une guêtre de même matière que celle de la coquille, ou bien l'extrémité inférieure d'un pantalon. Ce moyen 12 est d'un type connu, on peut utiliser par exemple une bande à bouclettes, ou une bande de fermeture à glissière, l'élément correspondant étant monté sur la surface adjacente.

Dans l'exemple représenté, la bande à bouclettes est maintenue sur la surface 11 retournée du chausson par collage, et l'ensemble est maintenu sur la coquille

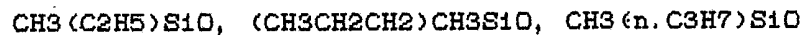
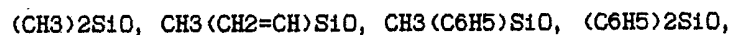
par un fil cousu. Tout autre moyen peut bien entendu être utilisé.

Selon l'invention la coquille de la chaussure est réalisée en une matière anti-adhérente aux peintures polyuréthanes, souple, résistante à l'abrasion et à la déchirure. Cette matière est un produit solide, souple, comportant au moins les constituants suivants :

- a) 100 parties d'au moins une gomme diorganopolysiloxanique ayant une viscosité supérieure à 1 000.000 mPas à 25°C,
 - b) 5 à 150 parties d'une charge renforçante,
 - c) 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique
- et en ce que ces constituants sont vulcanisés à chaud.

Les gommés diorganopolysiloxaniques a) de viscosité supérieure à 1 000 000 mPa.s à 25 °C, de préférence supérieure à 2 000 000 mPa.s à 25°C, sont des polymères linéaires, de poids moléculaire élevé, dont la chaîne diorganopolysiloxanique est constituée essentiellement des motifs de formule précitée R_2SiO ; cette chaîne est bloquée à chaque extrémité par des motifs de formules $R_3SiO.0,5$ et/ou le radical de formule OR' . La présence, le long de la chaîne diorganopolysiloxanique, de faibles quantités de motifs autres que R_2SiO , par exemple de formules $RSiO.1,5$ et/ou SiO_2 n'est cependant pas exclue dans la proportion d'au plus 2% par rapport au nombre de motifs R_2SiO . Bien que la signification des radicaux R et R' soient explicités ci-dessus, on doit préciser que par radical alcoyle, on entend des radicaux alcoyles en C1-C4 et plus spécialement les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle et n-butyle.

A titre d'exemples concrets de motifs de formules R_2SiO et $R_3SiO.0,5$ et de radicaux de formule OR' , peuvent être cités ceux de formules :



- (CH₃) (C₆H₅) (CH₂=CH) SiO. 0,5

-OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n.C₃H₇, -O-iso.C₃H₇, -O-n.C₄H₉,

-OCH₂CH₂OCH₃.

5 Ces gommés a), qui peuvent être utilisées en mélange pour représenter les 100 parties de gomme des compositions selon la présente invention, comprennent généralement moins de 3% de groupements vinyle et le plus souvent ces groupements vinyle représentent de 0,005 à 1,5% du nombre de radicaux liés aux atomes de
10 silicium.

Les gommés a) sont commercialisées par les fabricants de silicones ; d'autre part, elles peuvent être fabriquées en opérant selon les techniques déjà connues.

15 La charge renforçante b) est constituée essentiellement de silice, à raison de 5 à 150 parties, de préférence de 8 à 100 parties, pour 100 parties de la gomme diorganopolysiloxanique a). Cette charge renforçante est choisie parmi les silices de combustion et les silices de précipitation, qui ont une surface
20 spécifique, mesurée selon les méthodes BET et CTAB, d'au moins 50 m²/g, de préférence supérieure à 70 m²/g, une dimension moyenne des particules primaires inférieure à 80 nm et une densité apparente inférieure
25 à 0,2.

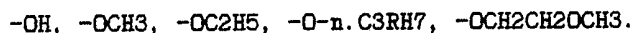
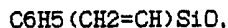
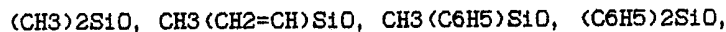
Ces silices peuvent être incorporées telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés, figurent les
30 méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotri-
silazane, des chlorosilanes tels que le diméthyl-
chlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthyl-
35 vinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthyldiméthoxysilane, le

diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20%, de préférence 18% environ.

5 L'huile diorganopolysiloxanique citée en d) est utilisée à raison de 0 à 15 parties, de préférence de 0,3 à 12 parties pour 100 parties de gomme a). Cette huile ou ces huiles sont des polymères linéaires de viscosité relativement peu élevée, au plus 5 000 mPa.s
 10 à 25°C, de préférence au plus 4 000 mPa.s à 25°C, dont la chaîne diorganopolysiloxanique est formée essentiellement des motifs de formule précitée $R''2SiO$; cette chaîne est bloquée à chaque extrémité par un radical de formule précitée OR' . Au moins 40% des radicaux R'' sont des radicaux méthyle, de préférence au
 15 moins 45%.

La signification des symboles R'' et R' a été explicitée précédemment.

20 A titre d'exemples concrets de motifs de formule $R''2SiO$ et de radicaux de formule OR' , peuvent être cités ceux de formules :

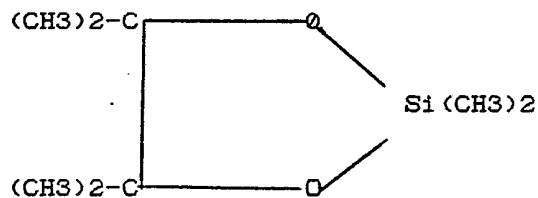


25 De préférence, sont utilisées :
 - des huiles diméthylpolyxiloxaniques bloquées à chaque extrémité de leur chaîne par des radicaux hydroxyle, méthoxyle, bétaméthoxyéthoxyle, de viscosité 10 à 200 mPa.s à 25°C ;
 30 - des huiles méthylphénylpolysiloxaniques, constituées de motifs $CH_3(C_6H_5)SiO$, bloquées à chaque extrémité de leur chaîne par des radicaux hydroxyle et/ou méthoxyle, de viscosité 40 à 2000 mPa.s à 25°C.

35

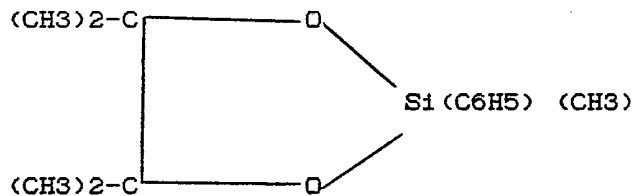
L'utilisation de ces huiles d) a pour objet d'empêcher les compositions de l'invention de subir une évolution au cours du stockage, et plus précisément de se structurer, de durcir ; ce sont donc des agents "antistructures". Leur utilisation est surtout recommandée lorsque les quantités de silices renforçantes b) sont élevées, par exemple au-dessus de 30-40 parties pour 100 parties de gommes a).

D'autres agents antistructures peuvent remplacer en totalité ou en partie, les huiles d), par exemple le diphénylsilanediol et les silanes de formules :



15

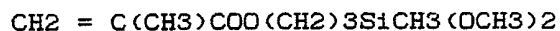
et



Cependant, ils sont souvent plus coûteux et/ou exigent plus de travail pour leur dispersion dans les compositions de l'invention que les huiles d).

Les peroxydes organiques c) sont utilisés à raison de 0,1 à 7 parties, de préférence 0,2 à 5 parties, pour 100 parties des gommes a). Ils sont bien connus des techniciens et comprennent plus spécialement le peroxyde de benzoyle, le peroxyde dichloro-2,4 benzoyle, le peroxyde de dicumyle, le bis(t-butylperoxy)2,5 diméthyl-2,5 hexane, le perbenzoate de t-butyle, le carbonate de peroxy-t-butyle et

30



La préparation des compositions conformes à l'invention s'effectue à l'aide de moyens mécaniques connus, par exemple de pétrins, de mélangeurs à cylindres, de mélangeurs à vis. Les divers constituants sont incorporés dans ces appareils dans un ordre pouvant être quelconque. Il est toutefois recommandé de charger tout d'abord les gommes a) et les silices renforçantes b) et en dernier lieu les peroxydes c).

Les compositions sont utilisables dans les machines de fabrication de chaussures ou autres vêtements mettant en oeuvre des procédés de moulage sous pression ou à l'air ambiant à des températures de l'ordre de 150 à 350°C.

La durée de chauffage varie évidemment avec la température, la pression et la nature des peroxydes ; elle est généralement de plusieurs minutes vers 100-200°C et de quelques secondes vers 250-350°C.

Les élastomères possèdent dès la fin de leur première phase de réticulation, c'est-à-dire avant la phase éventuelle de post-chauffage, de bonnes caractéristiques physiques et plus précisément une bonne résistance à la déchirure et à l'abrasion.

Les compositions organopolysiloxanes préférées comportent en outre pour 100 parties de gomme a) de 0,5 à 10 parties de charges métalliques et/ou de noir de carbone f) afin de conférer à l'élastomère vulcanisé des propriétés antistatiques.

De façon à améliorer encore la résistance au solvant organique, les compositions organopolysiloxanes peuvent comporter en outre pour 100 parties de gomme a), de 1 à 50, de préférence de 5 à 30 parties de gomme nitrile qui est un copolymère butadiène et d'acrylonitrile, en particulier un copolymère contenant de 20 à 35 moles % d'acrylonitrile.

De tels alliages sont en particulier décrits dans les brevets américains US A 2 878.195, 3 021.292, 4 234 702 et dans le brevet français FR A 2 078 158 cités comme référence.

5 Exemple :

On mélange intimement à l'aide d'un malaxeur à bras les ingrédients suivants :

- 10 - 60 parties d'une gomme diméthylpolysiloxane bloquée à chacune de ses deux extrémités par un motif triméthylsiloxyle de viscosité de 10 000 000 de mPa.s à 25°C.
- 15 - 40 parties d'une gomme diméthyl(méthylvinyl)-polysiloxane bloquée à chacune de ses deux extrémités par un motif triméthylsiloxyle et comprenant dans sa chaîne 99,8% molaire de motif diméthyl-siloxyle et 0,2% molaire de motif vinyl-diméthylsiloxyle et de viscosité de 10 000 000 de mPa.s à 25°C.
- 20 - 1,6 parties d'une huile diméthylpolysiloxane de viscosité de 50 mPa.s à 25°C, bloquée à chacune de ses extrémités par un motif silanol.
- 45 parties d'une silice de combustion de surface spécifique BET de 300m²/g traitée par l'octaméthylcyclotétra-siloxane.
- 25 - 0,5 parties d'octoate de fer;
- 0,5 parties de gammaméthacryloxypropyl-triméthoxysilane.

Le malaxage est arrêté 30 minutes après la fin de l'introduction de la silice. On enlève du malaxeur la composition homogène venant d'être préparée et on la transfère sur un mélangeur à 2 cylindres sur lequel on incorpore pour 100 parties de composition homogène, 1,5 parties de peroxyde de 2,4 dichloro-benzoyle.

35 La composition est durcie en élastomère par chauffage dans des moules dont certains ont une profondeur de 2 mm et d'autres de 8 mm pendant 8 minutes à 115°C sous une pression de 30 bars. On obtient ainsi des plaques à l'état non recuit (NR).

On prélève dans ces plaques des échantillons normalisés et on mesure les propriétés suivantes à l'état non recuit :

- 5 - Dureté SHORE A : 60 selon la norme A S T.M.D. 2240,
- Retrait linéaire (RL) : 2%
- Résistance à la rupture (R/R) : 10MPa selon la norme AFNOR T 46 002 correspondant à la norme ASTM D 412.
- 10 - Allongement à la rupture (A/R) : 420% selon la norme précédente T 46 002,
- Résistance à la déchirure (R.D) : 27 kN/m selon la norme ASTM D 624,
- Résilience Z WICK (RZ) : 38% selon la norme 15 DIN 53 512,
- Module élastique (ME) à 100% : 1,9 MPa
- Module élastique (ME) à 300% : 6,5 MPa

La chaussure ainsi réalisée peut non seulement recevoir de nombreuses projections de peinture polyuréthane mais encore, longtemps après avoir reçu ces projections, celles-ci peuvent être très aisément enlevées avec une simple brosse.

20 En outre, l'utilisateur peut employer ces chaussures pendant de longues heures car, leur chausson et semelle intérieurs permettent les échanges indispensables à la respiration du pied.

25 Enfin le bourrelet supérieur permettant de relier la chaussure à un autre vêtement, la protection de l'opérateur est complète. Lorsque la surface 30 adjacente est une guêtre de protection, de préférence celle-ci sera de même matière que celle de la coquille, et comportera à sa partie inférieure une bande auto-agrippante venant en prise avec le bourrelet supérieur de la chaussure. Cette dernière variante permet de se 35 protéger les jambes sans être obligé de porter un vêtement de protection particulier.

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

1. Chaussure de protection contre les projections de peinture polyuréthane caractérisée en ce qu'elle comporte :

- 5 - une coquille extérieure simple d'un seul tenant, la tige et la semelle formant une seule pièce d'une même composition du type élastomère siliconé à surface non adhérente à base de composés organopolysiloxaniques,
- 10 - un chausson en matière cellulosique, lequel chausson tapisse toute la surface intérieure de la coquille,
- une semelle, semi-rigide, comportant des perforations verticales d'aération et une voûte plantaire,
- 15 - et en ce que la composition de la coquille, comporte au moins les constituants organopolysiloxanes suivants, vulcanisés à chaud :

- 20 a) 100 parties d'au moins une gomme diorganopolysiloxanique ayant une viscosité supérieure à 1 000.000 mPas à 25°C,
 - b) 5 à 150 parties d'une charge renforçante,
 - c) 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique
- et en ce que ces constituants sont vulcanisés à chaud.

25 Chaussure selon la revendication 1 caractérisée en ce que le bord supérieur (9) du chausson (5) est replié autour du bord (10) supérieur de la coquille (3) et est muni d'un moyen de fixation (12) du type bande à bouclettes ou autre, la bande (12), le chausson (5), et la coquille (3) étant

30 maintenus ensemble par tout moyen connu.

3. Chaussure selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle est surmontée d'une guêtre de protection amovible de même matière auto-adhérente que celle de la coquille (1), et assemblée sur la

35 chaussure par le moyen de fixation (12).

4. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'elle comporte en poids :

- 5 a) 100 parties d'une gomme diorganopolysiloxanique ayant une viscosité supérieure à 1 000 000 mPa.s à 25°C, formée d'un enchaînement de motifs de formule R_2SiO , bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif de formule $R_3SiO_{0,5}$ et/ou un radical de formule OR' ; dans ces formules les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, phényle, vinyle et trifluoro-
- 10 3,3,3 propyle au moins 60% de ces radicaux étant méthyle et au plus 3% étant vinyle, le symbole R' représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le radical bétaméthoxy-éthyle,
- 15 b) 5 à 150 parties d'une charge renforçante constituée par de la silice dont la surface spécifique est d'au moins 50 m²/g,
- c) 0,1 à 7 parties d'un peroxyde organique,
- 20 d) 0 à 15 parties d'une huile diorganopolysiloxanique de viscosité d'au plus 5 000 mPa.s à 25°C formée d'un enchaînement de motifs de formule R''_2SiO bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un radical de formule OR' ; dans ces formules les symboles R'' , identiques ou différents, représentent des radicaux méthyle, phényle, vinyle, au moins 40% de ces radicaux étant méthyle et le symbole R' a la signification donnée ci-avant dans a) ; cette huile étant un agent antistrustructure et
- 25 antidurcisseur.
- 30

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que les gommes diorganopolysiloxaniques du constituant (a) ont une viscosité supérieure à 2 000 000 mPa.s à 25°C et sont des polymères linéaires, de poids moléculaire élevé, dont la chaîne diorganopolysiloxanique est constitué essentiellement

35 des motifs R_2SiO .

6. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que les motifs de formule R_2SiO et $R_3SiO.0,5$ et les radicaux de formules OR' sont :

- 5 (CH₃)₂SiO, CH₃(CH₂=CH)SiO, CH₃(C₆H₅)SiO, (C₆H₅)₂SiO,
 CH₃(C₂H₅)SiO, (CH₃CH₂CH₂)CH₃SiO, CH₃(n.C₃H₇)SiO
 -(CH₃)(C₆H₅)(CH₂=CH)SiO.0,5
 -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n.C₃H₇, -O-iso.C₃H₇, -O-n.C₄H₉,
 -OCH₂CH₂OCH₃.

10 7. Composition selon l'une au moins des revendications 1 ou 4 caractérisée en ce que :

- les gommés (a) comprennent moins de 3% de groupements vinyl ;
 - la charge renforçante (b) comporte
- 15 essentiellement des silices, de 5 à 150 parties pour 100 parties de gomme (a), les silices étant des silices de combustion et de précipitation qui ont une surface spécifique d'au moins 50m²/g, une dimension moyenne des particules
- 20 primaires inférieure à 80 nm, et une densité apparente inférieure à 0,2..

8. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'huile (d) est utilisée dans les proportions de l'ordre de 0,3 à 12 parties pour 100

25 parties de gomme (a).

9. Composition selon la revendication 9 caractérisé en ce que les huiles (d) sont des huiles diméthylpolysiloxaniques bloquées à chaque extrémité de leur chaîne par des radicaux hydroxyle, méthoxyle, 30 bétaméthoxyéthoxyle, de viscosité variant entre 10 et 200 mPa.s à 25°C.

10. Composition selon la revendication 4 caractérisé en ce que les huiles (d) sont des huiles méthylphénylpolysiloxaniques constituées de motifs CH₃

35

