

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 mars 2012 (15.03.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/032231 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08L 83/04 (2006.01) *B41J 27/04* (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) *B41F 17/00* (2006.01)
C08J 9/02 (2006.01) *F16J 15/00* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000473
- (22) Date de dépôt international :
25 août 2011 (25.08.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1003553 6 septembre 2010 (06.09.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR/FR]; 21, avenue Georges Pompidou, F-69007 Lyon (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BLANC, Delphine** [FR/FR]; 6, avenue Jean Jaurès, F-69007 Lyon (FR). **CANPONT, Dominique** [FR/FR]; Le Berthier, F-69620 (FR).
- (74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Bluestar Silicones France, 55, avenue des Frères Perret, F-69191 Saint-Fons (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : SILICONE COMPOSITION FOR ELASTOMER FOAM

(54) Titre : COMPOSITION SILICONE POUR MOUSSE ÉLASTOMÈRE

(57) Abstract : The invention relates to novel organopolysiloxane compositions intended to generate an elastomer foam (or silicone foam) with good mechanical properties and low density, i.e. less than 0.35 g/cm³, and preferably less than 0.25 g/cm³.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à de nouvelles compositions organopoli-siloxaniques destinées à générer une mousse élastomère (ou « mousse de silicone ») présentant de bonnes propriétés mécaniques et de faible densité, c'est à dire inférieure à 0,35 g/cm³, et de préférence inférieure à 0,25 g/cm³.



WO 2012/032231 A1

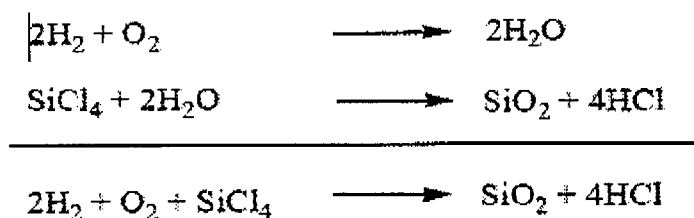
COMPOSITION SILICONE POUR MOUSSE ELASTOMERE

La présente invention a trait à de nouvelles compositions organopolysiloxaniques de faible viscosité, c'est-à-dire inférieure à 55 000 mPa.s et de préférence inférieure à 5 30 000 mPa.s, destinées à générer une mousse en élastomère silicone (appelée « mousse de silicone » ou « mousse silicone ») présentant de bonnes propriétés physiques et mécaniques et de faible densité, c'est à dire inférieure à 0,35 g/cm³ et de préférence inférieure à 0,25 g/cm³.

10 L'expression « mousse de silicone » ou « mousse silicone » désigne une composition de polyorganosiloxane sous la forme de mousse. Les mousses de silicone sont bien connues dans la technique et leur préparation est décrite dans un certain nombre de brevets.

15 L'expression « silice cristalline » désigne une silice sous sa forme naturelle dont le quartz est l'une des formes les plus connues et utilisées à contrario de la cristobalite et de la trydimite qui sont des formes beaucoup moins utilisées.

20 L'expression « silice de combustion » désigne les silices préparées par hydrolyse à haute température (pyrohydrolyse), dans une flamme, du tétrachlorure de silicium SiCl₄ suivant la réaction suivante :



25 Cette réaction chimique libère une quantité importante de chaleur qui est évacuée dans une zone de refroidissement. Le seul sous-produit est l'acide chlorhydrique qui est séparé en sortie du procédé et recyclé pour former, par réaction avec du silicium, du tétrachlorure de silicium.

30 Concernant les mousses silicones, il existe plusieurs techniques d'obtention. Une première technique met en œuvre une réaction de condensation avec libération de sous-produits volatils. C'est le cas notamment pour les système utilisant la réaction de condensation du type SiH-SiOH qui permet de libérer de l'hydrogène qui joue alors le rôle d'agent porogène. Par exemple, le brevet français n° FR-A-2 589 872 décrit une

composition précurseur de mousse de silicone comprenant un polymère organosilicié comprenant des motifs siloxanes ayant des groupes hydroxyles liés au silicium, un polymère organosilicié comprenant des motifs siloxanes ayant des atomes d'hydrogène liés au silicium, un catalyseur, par exemple un composé de l'étain, et une charge
5 finement divisée comprenant de la silice qui a été traitée pour la rendre hydrophobe. Ces compositions durcissent par une réaction de polycondensation et bien qu'étant satisfaisantes à beaucoup d'égards, les compositions catalysées à l'étain décrites dans le brevet français n° FR-A-2 589 872 sont considérées comme peu satisfaisantes du fait de l'utilisation d'un catalyseur à l'étain qui peut exercer certains effets toxiques
10 indésirables.

Une variante décrite dans le brevet américain n° US-B-3,923,705 a consisté à proposer des compositions comprenant des polydiorganosiloxanes portant des atomes d'hydrogène liés au silicium disponible pour une réaction de condensation avec des
15 polydiorganosiloxanes portant des groupes hydroxyles liés au silicium (silanols) en présence d'un catalyseur au platine. Cette réaction permet ainsi de contruire le réseau tout en produisant de l'hydrogène gazeux nécessaire à la formation d'une mousse de silicone. Dans ce type de formulation, la formation de gaz est proportionnelle à la vitesse de réticulation et par conséquent la densité des mousses obtenues est difficilement
20 contrôlable expliquant ainsi les difficultés à obtenir des mousses de basse densité par cette technique. Ces compositions peuvent comprendre en outre un polydiorganosiloxane portant des groupes vinylés liés au silicium qui réticulent simultanément par des réaction de polyaddition avec les polydiorganosiloxanes portant des atomes d'hydrogène liés au silicium participant ainsi à la construction du réseau de
25 la mousse de silicone.

Selon une autre variante décrite dans le brevet américain n° US-B-4,189,545, des mousses de silicone sont préparées à partir d'une composition comprenant de l'eau, un polydiorganosiloxane portant des groupes vinyle liés au silicium, un polydiorganosiloxane
30 contenant des atomes d'hydrogène liés au silicium et portés par des motifs dans la chaîne et non pas uniquement en boût de chaîne pour pouvoir jouer le rôle de réticulant. L'eau réagit avec le polysiloxane à fonction hydrures produisant ainsi de l'hydrogène gazeux et un silanol. Le silanol réagit alors avec le polydiorganosiloxane à fonction hydrures par une réaction de condensation générant ainsi une deuxième molécule
35 d'hydrogène gazeux alors qu'un autre polydiorganosiloxane portant des groupes vinyle liés au silicium va simultanément réagir par une réaction d'addition avec un autre

polydiorganosiloxane à fonction hydrure, participant ainsi à la construction du réseau de la mousse de silicone. L'apport principal apporté par cette technique est que l'hydrogène gazeux est produit sans addition de silanol et avec l'addition d'une petite quantité d'eau.

5 Dans le brevet US-4,590,222 des mousses de silicone sont préparées à partir de composition comprenant un polydiorganosiloxane, une résine, un catalyseur à base de platine, un organohydrogénéosiloxane, un polyorganosiloxane porteur de groupements hydroxyles sur les motifs bout de chaîne, une charge et un alcool organique.

10 Cependant, les techniques faisant usage de silanol comme source d'agent porogène ont tendance à donner des mousses présentant des densités trop élevées pour de nombreuses applications, par exemple celles destinées pour l'industrie du transport. De plus, lorsque des mousses de densité moyenne sont obtenues, cela se fait le plus souvent au détriment des propriétés mécaniques (résistance à la rupture,
15 résistance au déchirement,...).

Une autre technique consiste à utiliser des agents ou des additifs porogènes, additionnés dans la matrice silicone, qui, sous l'action de la chaleur, expansent le matériau:

- 20 - soit par décomposition avec libération de gaz, cas notamment des dérivés de type azo, par exemple l'azodicarbonamide, qui va permettre de libérer de l'azote, du gaz carbonique et de l'ammoniaque. Ce type d'agent porogène, malgré le fait qu'il soit largement utilisé pour d'autres matériaux, pose de sérieux problèmes de toxicité (libération d'hydrazine),
25 - soit par changement de phase (liquide à gaz) - cas notamment des solvants à faible point d'ébullition.

Enfin, une technique alternative consiste à introduire mécaniquement un gaz (par exemple de l'azote) dans la matrice silicone sous pression suivi d'un passage dans un
30 mélangeur dynamique ce qui permet d'accéder à des mousses ayant de bonnes caractéristiques, mais elles nécessitent un équipement lourd et onéreux.

Ainsi, malgré l'existence des nombreuses techniques citées ci-dessus, la production de mousses de silicones de basse densité (inférieures à $0,35 \text{ g/cm}^3$ ou $0,25 \text{ g/cm}^3$) à partir de composition peu visqueuse ou de basse viscosité (viscosité inférieure
35 à 55000 mPa.s ou à $30\,000 \text{ mPa.s}$) reste toujours un problème qui suscite l'intérêt des

siliconiers. Par exemple, le brevet américain n° US-B-4,418,157 décrit des compositions précurseurs de mousses de silicone présentant, avant réticulation, une viscosité inférieure à 100 000 mPa.s. Comme il est indiqué dans ce brevet, il est connu (voir colonne 2, lignes 13 à 24) que plus la viscosité de la composition est élevée et plus
5 densité de la mousse résultant est faible. C'est ainsi qu'une approche intéressante est décrite dans ce brevet qui consiste à préparer une composition ayant une viscosité inférieure à 100 000 mPa.s et comprenant une base silicone apte à réticuler par polyaddition ou polycondensation, à laquelle on ajoute une résine silicone de type « MQ » (nomenclature des silicones telle que décrite par exemple dans l'ouvrage de
10 Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ème édition, aux pages 1 à 9), comportant éventuellement des fonctions vinyliées et de l'eau qui est décrit comme un constituant clé pour la genèse d'hydrogène gazeux comme décrit ci-dessus. L'addition de cette résine spécifique permet d'abaisser la densité de la mousse obtenue et ceci bien que la composition précurseur soit de basse viscosité.
15 Cependant, ce type de résine est une matière première coûteuse et dont la synthèse industrielle nécessite un équipement lourd et onéreux.

Un autre exemple d'une composition précurseur de mousse de silicone est décrit dans la référence WO-A-00/46282. La composition décrite comprend une base silicone
20 réticulant par une réaction de polyaddition (huile polyorganosiloxanes à fonction $\equiv\text{SiH}/$ huiles polyorganosiloxane à fonction $\equiv\text{SiVi}/$ catalyseur au Pt, avec $\text{Vi} =$ groupement vinyle), un composé à fonction hydroxyle et de la wollastonite (les exemples décrivent des compositions fortement chargées, environ 21 parties en poids de charges par rapport au poids total de la composition). Il est à noter que les viscosités des
25 compositions préparées dans les exemples (Exemple 1, Tableau 2) sont toutes supérieures à 190 000 mPa.s. Comme il est indiqué ci-dessus, il est connu (voir brevet US-B-4,418,157 à la colonne 2, lignes 13 à 24) que plus la viscosité de la composition est élevée et plus densité de la mousse résultant est faible. On remarquera que de la composition la plus visqueuse (référence WO-A-00/46282, Tableau 2, page 13,
30 composition [1-1], viscosité de 274,000 mPa.s) à la composition la moins visqueuse [1-3] (viscosité = 198,000 mPa.s) la densité de la mousse obtenue augmente (de 0,20 g/cm³ à 0,25 g/cm³) confirmant ainsi l'enseignement connu concernant la difficulté d'obtenir des mousses de faible densité à partir de composition de faible viscosité (viscosité inférieure à 55000 mPa.s ou à 30000 mPa.s) avant réticulation. Hors, pour des raisons
35 d'optimisation quand à la mise en œuvre de ces compositions, soit par l'utilisateur final soit par les industriels utilisant des lignes de production de mousse de silicone, il est vital

de pouvoir disposer d'une composition qui, avant réticulation, se présente sous une forme peu visqueuse et s'écoulant facilement dans les outils appropriés.

Une autre problématique rencontrée dans les mousses de l'art antérieur concerne les tailles et la distributions des tailles des bulles du matériau en mousse silicone. En effet, lorsque celles-ci sont trop importantes, elles entraînent une anisotropie des propriétés physiques suivant les points de mesure. Par « anisotropie des propriétés physiques » on entend une variation des valeurs mesurées suivant le point de mesure de la mousse silicone.

10

Par « bulles de petite taille » pour une mousse silicone, on entend des bulles dont la largeur (ou diamètre) est inférieure ou égale à environ 1 mm, par « bulles de taille moyenne » la largeur (ou diamètre) est comprise entre 1 et 1,5 mm, alors que pour des « bulles de grosse taille » la largeur (ou diamètre) est supérieure à 1,5 mm.

15

Par exemple, le document WO 2007/141250 décrit une composition organopolysiloxanique précurseur d'une mousse silicone comprenant :

- au moins un polyorganosiloxane **(A)** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C₂-C₆ liés au silicium, et ayant une viscosité comprise entre 10 et 300 000 mPa.s,
- au moins un polyorganosiloxane **(B)** présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium et de préférence au moins trois motifs =SiH et ayant une viscosité comprise entre 1 et 5000 mPa.s,
- une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur **(C)** composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- au moins un agent porogène **(D)** choisi parmi le groupe constitué par les alcools comportant de 1 à 18 atomes de carbone,
- éventuellement au moins une charge minérale et/ou métallique **(F)** qui peut être une silice de combustion qui est décrite comme étant généralement caractérisée par une surface spécifique comprise entre 20 et 300 m²/g,
- éventuellement au moins un additif **(G)**, et
- avec comme condition supplémentaire que le choix, la nature et la quantité des constituants sont déterminés de manière à ce que la viscosité de ladite composition doit être inférieure à 50 000 mPa.s, de préférence inférieure à 35 000 mPa.s et encore plus préférentiellement inférieure à 15 000 mPa.s.

Cependant, les compositions exemplifiées contiennent toutes des terres de diatomées qui ne permettent pas d'obtenir simultanément une bonne stabilité au stockage et une mousse homogène (problème d'anisotropie des propriétés physiques suivant les points de mesure).

5

Pour certaines applications, telle que la tampographie (ou l'impression sur rouleau), des propriétés spécifiques des mousses de silicone sont recherchées. En effet, la tampographie est un procédé d'impression indirect. Le motif à imprimer est préalablement gravé sur un support, le cliché est ensuite fixé sur une machine à tampographier; puis l'encre est déposée dans les parties gravées afin de transférer le motif sur l'objet à imprimer au moyen d'un tampon ou d'un rouleau en mousse de silicone. Pour obtenir une gravure et une impression de qualité, il est primordial que le tampon ou le rouleau en mousse de silicone soit constitué de bulles de petites tailles (la largeur ou diamètre est inférieure ou égale à environ 1mm) et que la distribution des tailles des bulles au sein du matériau soit homogène de manière à ce que l'encre puisse être déposée et transférée de manière uniforme sur la couche réceptrice supporté par la couche en mousse de silicone tout en permettant une reproduction précise de la gravure. Ainsi, la nécessité d'obtenir des mousses ayant des bulles de petite taille et une distribution homogène des tailles des bulles est particulièrement recherchée pour cette application.

10
15
20

De plus, l'industrie des mousses de silicones est toujours à la recherche de nouvelles compositions, précurseurs de mousse de silicone, ayant une faible viscosité, c'est-à-dire inférieure à 55000 mPa.s ou à 30 000 mPa.s à 25°C, et susceptible de présenter de bonnes propriétés physiques après réticulation.

25

Toutes les viscosités dont il est question dans le présent mémoire correspondent à une grandeur de viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à 25°C. Les viscosités sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76-102. Ces viscosités correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

30
35

Cependant, lorsque l'on essaye de formuler des compositions de faible viscosité ayant des charges renforçantes silicées pour améliorer les propriétés mécaniques, un des problèmes majeur rencontré est l'apparition d'une décantation qui s'observe surtout après un stockage de quelques mois. En effet, ce phénomène s'observe lorsque ces compositions sont stockées, par exemple sous la forme d'un système bicomposant (ou plus communément appelé « RTV-2 ») pour des compositions qui peuvent mousser à température ambiante. En effet, pour des raisons de réactivité (réticulation et moussage) et de sécurité, les composants sont placés dans deux parties distinctes pour séparer le catalyseur et l'agent porogène à fonction hydroxyle de l'huile silicone à groupement SiH.

5 Ces phénomènes de décantation rendent la composition inutilisable pour certaines applications.

10

La problématique ici considérée peut donc se résumer comme la recherche d'un compromis technique entre des spécifications, à priori antinomiques, pour la préparation d'une composition ayant une faible viscosité, c'est-à-dire inférieure à 55000 mPa.s ou à 30000 mPa.s, ne présentant plus de problème de décantation lorsqu'une charge renforçante silicée est utilisé et précurseur d'une mousse de silicone qui a une faible densité, c'est-à-dire inférieure à 0,35 g/cm³ et de préférence inférieure à 0,25 g/cm³, de bonnes propriétés mécaniques, des tailles de bulle de l'ordre inférieure ou égale à 1 mm et une distribution homogène des tailles des bulles au sein du matériau moussé.

15

20

La présente invention a donc pour objectif de fournir une nouvelle composition organopolysiloxanique de faible viscosité, c'est-à-dire inférieure 55000 mPa.s ou à 30000 mPa.s, destinée à générer, après réticulation et/ou durcissement, une mousse de silicone de faible densité, c'est-à-dire inférieure à 0,35 g/cm³ et de préférence inférieure à 0,25 g/cm³, tout en obtenant des mousse de silicone présentant de bonnes propriétés mécaniques, des tailles de bulle dont la largeur ou le diamètre est inférieur ou égal à environ 1mm et une distribution homogène des tailles des bulles au sein du matériau.

25

La demanderesse a maintenant trouvé de manière très surprenante qu'il est possible d'obtenir une mousse de silicone de faible densité présentant une densité inférieure à 0,35 g/cm³ et dans certain cas inférieure à 0,25 g/cm³, des tailles de bulle dont la largeur ou le diamètre est inférieur ou égal à environ 1mm et une distribution homogène des tailles des bulles et préparée à partir d'une composition spécifique dont la viscosité avant réticulation est inférieure 55000 mPa.s ou inférieure à à 30000 mPa.s. et

30

35

qui ne présente plus de problème de décantation lorsque des charges renforçantes silicées sont utilisées.

- La présente invention a donc pour objet une composition organopolysiloxanique **X**
- 5 précurseur d'une mousse silicone comprenant :
- au moins un polyorganosiloxane **A** ayant une viscosité comprise entre 10 et 300 000 mPa.s et présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C₂-C₆ liés au silicium,
 - au moins un polyorganosiloxane **B** ayant une viscosité comprise entre 1 et 5000
 - 10 mPa.s et présentant, par molécule, au moins deux motifs $\equiv\text{SiH}$ et de préférence au moins trois motifs $\equiv\text{SiH}$,
 - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur **C** qui est un composé dérivé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
 - au moins un agent porogène **D**,
 - 15 - éventuellement au moins une huile **E** diorganopolysiloxanique bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif triorganosiloxy dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les
 - 20 groupes aryle tels que xylyle, tolyle et phényle,
 - au moins une charge minérale **F** qui est une silice de combustion dont la surface spécifique **S** est strictement inférieure à 65 m²/g, de préférence strictement inférieure à 50 m²/g et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 45m²/g,
 - éventuellement au moins un additif **G**, et
 - 25 - éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **H**,
 - avec comme condition supplémentaire que le choix, la nature et la quantité des constituants sont déterminés de manière à ce que la viscosité de ladite composition organopolysiloxanique **X** soit inférieure à 55000 mPa.s, de préférence inférieure à 30 000 mPa.s et encore plus préférentiellement inférieure à 25 000 mPa.s et lesdites viscosités
 - 30 sont des viscosités dynamiques mesurées à 25°C à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76-102.

La Demanderesse a découvert, de manière fortuite et inattendue, que l'utilisation d'une silice de combustion dont la surface spécifique **S** est strictement inférieure à 65

35 m²/g, et de préférence strictement inférieure à 50 m²/g, dans une composition précurseur d'une mousse silicone permettait d'atteindre les objectifs précités.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser des silices de combustion dont la surface spécifique S est comprise dans l'intervalle suivant $25\text{m}^2/\text{g} \leq S \leq 45\text{m}^2/\text{g}$ de manière à pouvoir trouver un compromis entre les propriétés recherchées.

5 Selon un mode de réalisation avantageux, la charge minérale F est une silice de combustion dont la surface a été préalablement traitée par exemple par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi, ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes,
10 des diorganopolysiloxanes ou des diorganocyclopolysilazanes (brevets français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, brevet anglais GB-A-1 024 234).

Selon un mode de réalisation préféré, la quantité de la charge minérale F est comprise entre 0,1 et 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition organopolysiloxanique X .
15

La composition selon l'invention peut éventuellement contenir au moins une charge renforçante F' qui a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à
20 l'invention. On peut utiliser, par exemple, des charges minérales très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à $0,1\ \mu\text{m}$. Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation. Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à $0,1\ \mu\text{m}$. Comme exemples de telles charges, on peut citer le quartz
25 broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium éventuellement traité en surface par un acide organique ou par un ester d'un acide organique, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, le sulfate de baryum, les microbilles de verre. Ces charges
30 peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolysilazanes (brevets français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1
35 236 505, brevet anglais GB-A-1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques. La quantité

utilisée est fonction des propriétés mécaniques recherchées et en général est comprise entre 0,1 et 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition organopolysiloxanique **X**.

5 Selon un mode de réalisation, l'agent porogène **D** est un composé comprenant une fonction hydroxyle et qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique.

10 De préférence, l'agent porogène **D** est un composé choisi parmi le groupe constitué par un polyol, un alcool qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique, un organosilane ou un polyorganosilane contenant au moins une fonction silanol et l'eau.

15 De préférence, l'agent porogène **D** est un composé choisi parmi le groupe constitué par un diol qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique, un alcool organique ayant de 1 à 12 atomes de carbone et ayant une fonction hydroxyle par molécule, un organosilane ou un polyorganosilane contenant au moins une fonction silanol et l'eau.

20 Lorsque l'agent porogène est l'eau, il peut être introduit sous la forme d'une émulsion aqueuse, par exemple une émulsion silicone directe huile dans eau ou une émulsion silicone inverse eau-dans-huile comprenant une phase continue huileuse silicone, une phase aqueuse et un stabilisant.

25 Les émulsions directes peuvent être obtenues par des procédés d'émulsification bien connus de l'homme de l'art, le procédé consiste à mettre en émulsion dans une phase aqueuse contenant un stabilisant, par exemple un tensioactif, un mélange des constituants. On obtient alors une émulsion huile dans eau. Puis les constituants manquants peuvent être ajoutés, soit directement à l'émulsion (cas des constituants
30 hydrosolubles), soit ultérieurement sous la forme d'émulsion (cas des constituants solubles dans la phase silicone). La granulométrie de l'émulsion obtenue peut être ajustée par les méthodes classiques connues de l'homme du métier, notamment en poursuivant l'agitation dans le réacteur pendant une durée adaptée.

35 Les émulsions silicone inverses sont constituées de gouttelettes d'eau dans une phase continue huile silicone. Elles peuvent être obtenues par des procédés

d'émulsification bien connus de l'homme de l'art et qui impliquent le mélange d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse sans ou avec broyage, c'est à dire sous fort cisaillement. Le stabilisant est de préférence choisi dans le groupe comprenant :

- les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques, ou même zwitterioniques;
- 5 - les silicones polyéthers;
- les particules solides, de préférence des particules de silice éventuellement en combinaison avec au moins un co-stabilisant, préférablement sélectionnés parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou même zwitterioniques;
- et leurs mélanges.

10

Les tensioactifs sont choisis plus généralement en fonction de l'HLB. Le terme HLB (hydrophilic lipophilic balance) désigne le rapport de l'hydrophilie des groupements polaires des molécules de tensioactifs à l'hydrophobie de leur partie lipophile. Des valeurs de HLB sont notamment rapportées dans différents manuels de base tels que le
15 «Handbook des excipients pharmaceutiques, The Pharmaceutical Press, London, 1994)».

Les émulsions eau/silicone peuvent être stabilisées aussi via des silicones polyéthers (Silicone surfactants - Surfactant Science series V86 Ed Randal M. Hill
20 (1999).

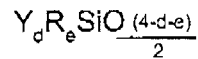
Des exemples d'agents porogènes **D** sont par exemple :

- l'eau,
- des alcools en C₁ à C₁₂ et ayant un groupement hydroxyle, par exemple le
25 méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, un butanol tels que le n-butanol, le 2-butanol et le tert-butanol, un pentanol, un hexanol, le n-octanol et l'alcool benzylique, ou
- des polyols tels que les diols en C₃ à C₁₂ ayant deux groupements hydroxyles, linéaire ou ramifiés et comportant éventuellement un noyau aromatique non fonctionalisé par un groupement hydroxyle. Des exemples de diols sont, par exemple, le
30 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,7 heptanediol.

Le polyorganosiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C₂-C₆ liés au silicium, et ayant une viscosité comprise entre 10 et 300 000 mPa.s, peut être notamment formé :

- 35 - d'au moins deux motifs siloxyle de formule :

12



(I)

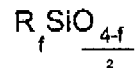
dans laquelle :

- Y est un alcényle en C₂-C₆, de préférence vinyle,

5 - R est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et est généralement choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les groupes aryle tels que xyle, tolyle et phényle,

10 - d= 1 ou 2, e= 0, 1 ou 2 et la somme d+e=1, 2 ou 3, et

- éventuellement de motifs siloxyle de formule moyenne suivante:



(II)

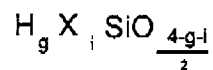
dans laquelle R a la même signification que ci-dessus et f = 0, 1, 2 ou 3.

15

Des exemples de polyorganosiloxane **A** sont composés suivants : les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl) polysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles. Dans la forme la plus
20 recommandée le polyorganosiloxane **A** contient des motifs siloxy vinyliques terminaux.

Comme exemple de polyorganosiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium et de préférence au moins trois motifs ≡SiH et ayant une viscosité comprise entre 1 et 5000 mPa.s sont ceux comprenant :

25 - des motifs siloxyles de formule :



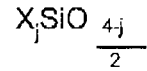
(III)

dans laquelle :

30 - X est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et est généralement choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les groupes aryle tels que xyle, tolyle et phényle,

13

- g = 1 ou 2, de préférence égal à 1, i = 0, 1 ou 2, et g+i = 1, 2 ou 3, et
- éventuellement des motifs siloxyles de formule moyenne :



(IV)

5 dans laquelle X a la même signification que ci-dessus et j = 0, 1, 2 ou 3.

Des polyorganosiloxane **B** appropriés sont les polyméthylhydrogénosiloxanes.

10 Le catalyseur **C** composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine est également bien connu. Les métaux du groupe du platine sont ceux connus sous le nom de platinoïdes, appellation qui regroupe, outre le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium. On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et
 15 les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593. Le catalyseur généralement préféré est le platine. La préférence va à la solution ou complexe de Karstedt, tel que décrit dans le brevet US-A-3 775 452.

20 Le constituant **E** est par exemple un polydiméthylsiloxane linéaire, non fonctionnalisé, c'est-à-dire à motifs récurrents de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et présentant à ses deux extrémités des motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$.

25 Comme additif **G**, on peut notamment incorporer un inhibiteur du catalyseur afin de retarder la réticulation. On peut en particulier utiliser les amines organiques, les silazanes, les oximes organiques, les diesters de diacides carboxyliques, les cétones acétyléniques et les alcools acétyléniques (cf. par exemple FR-A-1 528 464, 2 372 874 et 2 704 553). L'inhibiteur, quand on en utilise un, peut être engagé à raison de 0,0001 à 5 parties en poids, de préférence 0,001 à 3 parties en poids, pour 100 parties de
 30 polyorganosiloxane **A**. Les phosphines, phosphites et phosphonites font aussi partie des inhibiteurs utilisables dans l'invention. On peut notamment citer les composés de formule $\text{P}(\text{OR})_3$ décrit dans le brevet US-B-6 300 455. Tous ces composés sont connus de l'homme de l'art et sont disponibles commercialement. On peut citer par exemple les composés suivants :

- les polyorganosiloxanes substitués par au moins un alcényle pouvant se présenter éventuellement sous forme cyclique, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- 5 - les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés, et
- les alcools acétyléniques qui ont pour formule :

$$(R')(R'')C(OH) - C \equiv CH$$
- 10 formule dans laquelle,
 - R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
 - R'' est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ; les radicaux R', R'' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ; et
 - 15 - le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R' et R'' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Pour lesdits alcools acétyléniques, on peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol-1 ;
- 20 - le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-2 butyne-3 ol-2 ;
- 25 - le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3. et
- le diallylmaléate ou dérivés du diallylmaléate.

Ces inhibiteurs sont ajoutés en quantité en poids comprise entre 1 et 50 000 ppm par rapport au poids de la composition silicone totale, notamment entre 10 et 10 000 ppm, de préférence entre 20 et 2000 ppm.

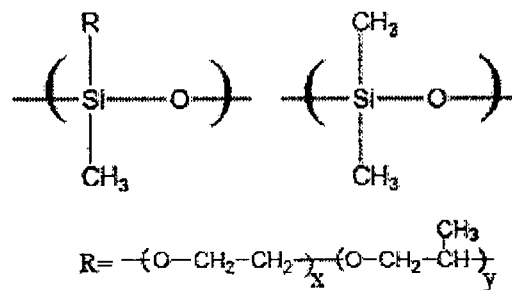
Comme autre additif **G**, on peut citer des additifs thixotropants pour permettre d'épaissir, dans une juste mesure, les compositions précurseurs de mousses élastomères silicones sans affecter pour autant leur fluidité nécessaire à leur manipulation et de manière à ce que la composition, avant réticulation, ne coule pas spontanément si ce n'est pas requis. Dans les applications visées par l'invention, il

convient de disposer d'une composition réticulable, dotée de propriétés rhéologiques telles qu'elles puissent être aisément utilisable (bonne fluidité), d'une part, et telle qu'elle soit apte à conserver la forme qu'on leur a donné au moins pendant le temps nécessaire à la réticulation permet de fixer définitivement le mémoire de la forme visée. on peut

5 qualifier les compositions silicones réticulable dans cet état rhéologique, de non coulantes. Il est important en effet dans ces dernières que la composition ne s'écoule pas dans les interstices du moule. L'additif thixotropant **G** modifie ainsi les propriétés rhéologiques de la composition en lui conférant un seuil d'écoulement élevé.

Comme agent thixotropant, on peut citer :

- 10 - les silices ultra fine en proportion appropriée ;
 - les silicones polyéthers fonctionnalisés par des fonctions polyoxyde d'éthylène (POE) et/ou polyoxyde de propylène (POP) tels que les produits commerciaux suivants : DBP-534, DBP-732, DBE-224, DBE-821, DBE-621, DBE-814 ou DBE-712 commercialisés par la société Gelest Inc. , DC-193 commercialisé par la société Dow
- 15 Corning, ou les produits TEGOPREN[®]-5878, TEGOPREN[®]-3022, TEGOPREN[®]-5863, TEGOPREN[®]-3070, TEGOPREN[®]-5851, TEGOPREN[®]-5847, TEGOPREN[®]-5840 commercialisés par la société Evonik Industries ainsi que les silicones polyéthers comprenant des motifs siloxyles suivants :



- 20 (x et y étant des nombres entiers ≥ 0 avec $x+y \geq 1$)
- les résines fluorées qui sont des polymères fluorés contenant des liaisons C-F tels que par exemple le polyfluorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polymonochlorotrifluoroéthylène, le polyfluoropolyéthers, les copolymères d'éthylène et de tétrafluoroéthylène, les
- 25 copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluorovinyléther, les copolymères d'éthylèneperfluoro et de propylèneperfluoro. Des exemples sont décrits dans la demande de brevet internationale n° WO2000060011-A1 ; et
- les composés à base d'amine (chaîne polymère de préférence silicone greffé par des fonctions amines primaires ou amines secondaires) ou de polyglycols, et

- les polyorganosiloxanes fonctionnalisés par des fonctions amines cycliques et en particulier par des fonctions pipéridinyles qui peuvent être utilisés seuls ou en association avec des silices ayant subi un traitement de surface. Des exemples sont décrits dans la demande de brevet internationale WO2003037987-A1.

5

Les résines polyorganosiloxanes **H** sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés on peut citer les résines MQ, les résines « MDQ », les résines « TD » et les résines « MDT », les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs siloxyles M, D et/ou T. L'homme du métier du domaine des silicones utilise couramment cette nomenclature qui représente les motifs siloxyles suivants :

$R_3SiO_{1/2}$ (motif M), $RSiO_{3/2}$ (motif T), $R_2SiO_{2/2}$ (motif D) et $SiO_{4/2}$ (Motif Q).

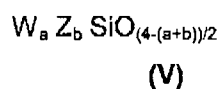
Avec R étant un groupement alcényle en C_2 à C_6 , tel qu'un groupement vinyle, allyle ou hexényle, un groupement hydrocarboné monovalent choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les groupes aryle tels que xylyle, tolyle et phényle.

Les résines polyorganosiloxanes **H** particulièrement utiles selon l'invention sont des résines silicones à fonctions "Si-alcényle", c'est-à-dire des résines à fonctions vinyles, allyles et/ou hexényles. Selon un mode préféré de l'invention, les résines polyorganosiloxanes **H** sont des résines silicones vinylées. Avantagement, elles comportent dans leurs structures de 0,1 à 20 % en poids de groupe(s) alcényle(s). Dans ces résines, les groupements alcényles peuvent être situés sur des motifs siloxyles (M), (D) ou (T). Ces résines peuvent être préparées par exemple selon le procédé décrit dans le brevet US -A- 2 676 182. Un certain nombre de ces résines sont disponibles dans le commerce, le plus souvent à l'état de solutions, par exemple dans du xylène.

30

Par exemple, la résine polyorganosiloxane **H** comprend :

- au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules:

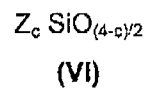


35

dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle en C₂-C₆;
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ainsi que parmi les groupes aryles, et
- a est 1 ou 2, de préférence 1, b est 0, 1 ou 2 et la somme a + b est égale à 1, 2 ou 3,
- et éventuellement des motifs de formule suivante:

10



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c est égal à 0, 1, 2 ou 3,

15

avec la condition qu'au moins un des motifs (V) ou (VI) est un motif T ou Q.

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, la résine polyorganosiloxane H est une résine qui comprend des motifs Si-Vi (avec « Vi » signifiant un groupement vinylyle) et est choisie parmi le groupe constitué par les résines silicones suivantes :

20

- MD^{Vi}Q où les groupes vinylyles sont inclus dans les motifs D,
- MD^{Vi}TQ où les groupes vinylyles sont inclus dans les motifs D,
- MM^{Vi}Q où les groupes vinylyles sont inclus dans une partie des motifs M,
- MM^{Vi}TQ où les groupes vinylyles sont inclus dans une partie des motifs M,
- MM^{Vi}DD^{Vi}Q où les groupes vinylyles sont inclus dans les motifs M et D,
- et leurs mélanges,

25

avec :

30

- M = motif siloxyle de formule R₃SiO_{1/2}
- M^{Vi} = motif siloxyle de formule (R₂)(vinylyle)SiO_{1/2}
- D = motif siloxyle de formule R₂SiO_{2/2}
- D^{Vi} = motif siloxyle de formule (R)(vinylyle)SiO_{2/2}
- Q = motif siloxyle de formule SiO_{4/2} ;
- T = motif siloxyle de formule RSiO_{3/2}, et
- les groupements R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés monovalents choisis parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus

tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et les groupes aryle tels que xylyle, tolyle et phényle.

Selon un autre mode particulier de l'invention, la résine polyorganosiloxane **H** est additionnée à la composition selon l'invention sous forme d'un mélange dans au moins une huile polyorganosiloxane.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la résine polyorganosiloxane vinyliée **H** est présente dans la composition d'élastomère silicone avant réticulation jusqu'à 25 %, de préférence jusqu'à 20% et encore plus préférentiellement entre 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

Les polyorganosiloxanes vinyliés **A**, les résines polyorganosiloxanes **H** et les polyorganosiloxanes à fonction hydrure **B** sont en quantités telles que l'on assure un ratio molaire entre les fonction $\equiv\text{SiH}$ et les fonctions $\equiv\text{SiVi}$ compris entre 0,5 et 10 et de préférence compris entre 1 et 6.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition organopolysiloxanique comprend :

(A) 100 parties en poids d'au moins un polyorganosiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en $\text{C}_2\text{-C}_8$ liés au silicium, et ayant une viscosité comprise entre 10 et 300 000 mPa.s,

(B) de 0,5 à 50 parties en poids d'au moins un polyorganosiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium et de préférence au moins trois motifs $\equiv\text{SiH}$ et ayant une viscosité comprise entre 1 et 5000 mPa.s,

(C) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur **C** composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,

(D) de 0,05 à 50 parties en poids d'au moins un agent porogène **D** selon l'invention et tel que décrit ci-dessus,

(E) de 0 à 50 parties en poids d'au moins une huile **E** diorganopolysiloxanique bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif triorganosiloxy dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les groupes aryle tels que xylyle, tolyle et phényle,

(F) de 0,5 à 50 parties d'au moins une charge minérale **F**,

(G) de 0 à 10 parties en poids d'au moins un additif **G**, et

(H) de 0 à 70 parties en poids de la résine polyorganosiloxane **H**.

- avec comme condition supplémentaire que le choix, la nature et la quantité des constituants sont déterminés de manière à ce que la viscosité de ladite composition est inférieure à 55000 mPa.s et de préférence inférieure à 30000 mPa.s.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention est relative à un système bicomposant **P** précurseur de la composition organopolysiloxanique **X** selon l'invention et telle que définie ci-dessus et comprenant les constituants **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** et **H** tels que définis ci-dessus, ledit système bicomposant **S** étant caractérisé:

- en ce qu'il se présente en deux parties **P1** et **P2** distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition organopolysiloxanique **X** et comprenant lesdits constituants, et
- en ce que l'une des parties **P1** ou **P2** comprend le catalyseur **C** et l'agent porogène **D** et ne comprend pas le polyorganosiloxane **B**.

La présente invention a aussi pour objet une mousse de silicone susceptible d'être obtenue par réticulation et/ou durcissement de la composition organopolysiloxanique **X** telle que définie supra ou par mélange des parties **P1** et **P2** du système bicomposant **S** tel que défini supra, et suivi d'une réticulation et/ou durcissement de la composition résultante.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de la composition organopolysiloxanique **X**, du système bicomposant **P** ou de la mousse de silicone selon l'invention et tels que définis ci-dessus pour la tampographie, la préparation de mousses de remplissage ou de joints en mousse dans le domaine du bâtiment, du transport, de l'isolation électrique ou de l'électroménager.

La présente invention va maintenant être décrite plus en détails à l'aide de modes de réalisation pris à titre d'exemple non limitatif.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 10 :

Préparation de mousses silicone réticulant à température ambiante

5 On prépare une composition bi-composante comprenant les parties P1 et P2 à partir des constituants listés ci-après(les compositions exactes sont décrite dans les Tableaux 1 et 2:

1) Partie P1 :

- 10 - **a** : une résine polyorganosiloxane vinyliée comprenant des motifs siloxyles M, D^{Vi} et Q (ou « MD^{Vi}Q ») avec Vi= groupement vinyle, M: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, Q: $\text{SiO}_{4/2}$, D^{Vi}: $(\text{CH}_3)(\text{Vi})\text{SiO}_{2/2}$
- **b1** : polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est de 3500 mPa.s à 25°C.
- **b2** : polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est
15 de 10 000 mPa.s à 25°C.
- **b3** : polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est de 60 000 mPa.s à 25°C.
- **b4** : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ayant une viscosité de 100 000 mPa.s à 25°C.
- 20 - **c1** : Silice de combustion traitée avec une huile silicone, ayant une surface spécifique égale à 30m²/g (BET), commercialisée sous la dénomination commerciale AEROSIL[®] RY50.
- **c3** : Terre de diatomées commercialisée sous la dénomination commerciale CELITE-SF.
- 25 - **c4** : Silice cristalline broyée ayant une surface spécifique égale à 3.3m²/g, commercialisée sous la dénomination commerciale Sikron B4000.
- **c5** : Silice cristalline broyée traitée en surface par un vinyl silane et ayant une surface spécifique égale à 6.5m²/g, commercialisée sous la dénomination commerciale Silbond 8000TST.
- 30 - **c6** : Silice de combustion traitée avec HMDZ (hexaméthylidisilazane), ayant une surface spécifique égale à 200m²/g (BET) et dispersée à 30% dans du polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est de 1500 mPa.s à 25°C.
- **d1** : Butanol ou **d2** : Emulsion silicone contenant 58.45% en poids d'eau.

- **e** : Catalyseur au platine de Karstedt.
- **f** : Huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ et ayant une viscosité de 1000 mPa.s à 25°C.
- **g** : Huile poly(vinylméthyl)(diméthyl)siloxane et ayant une teneur en motif D^{Vi} de 2 % en poids et en motif M^{Vi} de 0,4 % en poids (huile avec groupements vinylés pendant).

5

2) Partie P2:

- **a** : résine polyorganosiloxane vinylée comprenant des motifs siloxyles M, D^{Vi} et Q (ou « $\text{MD}^{\text{Vi}}\text{Q}$ »)
- 10 - **b1** : polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2(\text{Vi})\text{SiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est de de 3500 mPa.s.
- **b3** : polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2(\text{Vi})\text{SiO}_{1/2}$ et dont la viscosité est de 60 000 mPa.s à 25°C.
- **b4** : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ayant une viscosité de 100 000 mPa.s à 25°C
- 15 - **f** : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ayant une viscosité de 1000 mPa.s à 25°C
- **i** : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$.
- 20 - **h** : huile polyméthylhydrogénosiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$.
- **l** : solution contenant 1% d'éthynylcyclohexanol dans une huile polydiméthylsiloxane bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2(\text{Vi})\text{SiO}_{1/2}$, ayant une viscosité de 600 mPa.s à 25°C

Tableau 2 :

COMPOSITIONS : PARTIES EN POIDS			
	Constituants	Exemple 9	Exemple 10
Partie P1	<u>a</u>	18.75	21.24
	<u>b1</u>	56.25	33.31
	<u>b2</u>	0	8
	<u>b3</u>	0	6.86
	<u>b4</u>	14.69	0
	<u>c1</u>	1.5	1.5
	<u>d2</u>	3.82	2
	<u>e</u>	0.09	0.09
	<u>f</u>	4.90	0
	<u>g</u>	0	2
Partie P2	<u>a</u>	10	19.07
	<u>b1</u>	30	0
	<u>b3</u>	0	28.60
	<u>b4</u>	30	26.03
	<u>h</u>	18	18.93
	<u>i</u>	7	7.36
	<u>j</u>	0	0
	<u>f</u>	4.9	0

3) Mise en œuvre :

- 5 A 50 parties en volume de la partie P1, on ajoute 50 parties en volume de la
5 composante P2. Le moussage et la réticulation sont obtenus après mélange manuel à
l'aide d'une spatule, à 23 °C pendant 30 secondes environ.

4) Tests

Dans le présent exposé :

- 10 - l'abréviation « R/R » signifie la résistance à la rupture, en MPa selon la norme AFNOR
NF T 46002,
- l'abréviation dureté DS00 signifie la dureté Shore 00,
- l'abréviation « A/R » signifie l'allongement à la rupture en % selon la norme
précédente, et
15 - l'abréviation « R/d » signifie la résistance à la déchirure en N/mm.

- Par « bulles de petite taille », on entend des tailles de bulle dont la largeur ou le diamètre est inférieur ou égal à environ 1mm, alors que pour des « bulles de grosse taille » la largeur ou le diamètre est supérieur à 1,5 mm.

5 Tableau 3 :

Propriétés		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 9	Exemple 10
Viscosité de P1		11000	5120	9440	15800
Décantation de P1		Non	Non	Non	Non
Densité de la mousse réticulée (g/cm ³)		0.19	0.19	0.21	0.21
DS00 après 7 jour à 23°C		38	37	25	35
Propriétés mécaniques après 7 jour à 23°C	R/R	0.21	0.19	0.10	0.20
	A/R	63	63	72	89
	R/d	0.86	0.84	0.80	1.4
Taille des bulles		Petites	Petites	Petites	Petites

Tableau 4 :

Propriétés		Contre-Exemple 4	Contre-Exemple 5	Contre-Exemple 6	Contre-Exemple 7	Contre-Exemple 8
Viscosité de P1		3840	5680	4520	4640	4720
Décantation de P1		Non	Oui (<1semaine)	Oui (<1semaine)	Oui (<1semaine)	Non
Densité de la mousse réticulée (g/cm ³)		0.23	0.18	0.18	0.18	0.24
DS00 après 7 jours à 23°C		26	40	41	40	46
Propriétés mécaniques après 7 jour à 23°C	R/R	0.18	0.17	0.15	0.15	0.10
	A/R	73	64	53	54	47
	R/d	1.27	0.95	0.87	0.76	0.83
Taille des bulles		Grosses hétérogènes	Petites	Petites	Petites	Grosses hétérogènes
Dispersion de la taille des bulles						

10 Comme le montrent les exemples 1, 2, 9 et 10 et les contre-exemples 4 à 8, la présence de silice de combustion à faible surface spécifique selon l'invention permet d'obtenir des composants (ou parties) P1 ne présentant pas de problème de décantation de la charge même après plusieurs mois de stockage, et après mélange avec les parties P2 et réticulation permet d'obtenir des mousses de faibles densités (inférieures à 0.25g/cm³) et avec de bonnes propriétés mécaniques.

De plus, toutes les compositions selon l'invention, après mélange des parties P1 et P2, permettent d'obtenir des compositions dont les viscosités sont inférieure à 15 000 mPa.s.

- 5 - Le contre-exemple 4 met en évidence la présence indispensable de charges selon l'invention pour obtenir des mousses de faibles densités et avec des cellules dont les tailles sont homogènes et petites.
- Les contre-exemples 5, 6 et 7 mettent en évidence que même la présence de silice cristalline à faible surface spécifique ou d'une charge de nature différente de la silice ne permet pas d'obtenir simultanément l'ensemble des propriétés requises, en particulier la
10 non décantation du composant P1.
- Le contre-exemple 8 met en évidence que la présence de silice de combustion à haute/moyenne surface spécifique (surface spécifique BET de 200m²/g, c'est-à-dire très nettement supérieure à 65m²/g) ne permet pas d'obtenir simultanément l'ensemble des propriétés requises, en particulier l'homogénéité et la taille des bulles.

15

Les mousses obtenues selon l'invention sont homogènes avec des tailles de pores inférieure ou égale à 1 mm ou (« petites bulles») à contrario des mousses obtenues (Contre-Exemples 4 à 8) qui présentent soit des problèmes de décantation au stockage, soit des tailles de bulles et/ou une dispersion des tailles de bulles trop importante. Les
20 meilleures mousses selon l'invention sont obtenues lorsque la surface spécifique de la silice de combustion est comprise entre 25 et 45 g/m.

25

REVENDEICATIONS

- 1 - Composition organopolysiloxanique **X** précurseur d'une mousse silicone comprenant :
- au moins un polyorganosiloxane **A** ayant une viscosité comprise entre 10 et 300 000 mPa.s et présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C₂-C₆ liés au silicium,
 - au moins un polyorganosiloxane **B** ayant une viscosité comprise entre 1 et 5000 mPa.s et présentant, par molécule, au moins deux motifs $\equiv\text{SiH}$ et de préférence au moins trois motifs $\equiv\text{SiH}$,
 - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur **C** qui est un composé dérivé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
 - au moins un agent porogène **D**,
 - éventuellement au moins une huile **E** diorganopolysiloxanique bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif triorganosiloxy dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle, les groupes cycloalkyles comme les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et les groupes aryle tels que xyle, tolyle et phényle,
 - au moins une charge minérale **F** qui est une silice de combustion dont la surface spécifique **S** est strictement inférieure à 65 m²/g, de préférence strictement inférieure à 50 m²/g et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 45m²/g,
 - éventuellement au moins un additif **G**, et
 - éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **H**,
- avec comme condition supplémentaire que le choix, la nature et la quantité des constituants sont déterminés de manière à ce que la viscosité de ladite composition organopolysiloxanique **X** soit inférieure à 55000 mPa.s, de préférence inférieure à 30 000 mPa.s et encore plus préférentiellement inférieure à 25 000 mPa.s et lesdites viscosités sont des viscosités dynamiques mesurées à 25°C à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76-102.
- 2** - Composition organopolysiloxanique **X** selon la revendication 1 dans laquelle la charge minérale **F** est une silice de combustion dont la surface spécifique **S** est comprise dans l'intervalle suivant $25\text{m}^2/\text{g} \leq \mathbf{S} \leq 45\text{m}^2/\text{g}$.

- 3 - Composition organopolysiloxanique **X** selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la charge minérale **F** est une silice de combustion dont la surface a été préalablement traitée.
- 5 4 - Composition organopolysiloxanique **X** selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de la charge minérale **F** est comprise entre 0,1 et 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition organopolysiloxanique **X**.
- 10 5 - Composition organopolysiloxanique **X** selon la revendication 1 dans laquelle l'agent porogène **D** est un composé comprenant une fonction hydroxyle et qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique.
- 15 6 - Composition organopolysiloxanique **X** selon la revendication 1 ou 5 dans laquelle l'agent porogène **D** est un composé choisi parmi le groupe constitué par un polyol, un alcool qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique, un organosilane ou un polyorganosilane contenant au moins une fonction silanol et l'eau.
- 20 7 - Composition organopolysiloxanique **X** selon la revendication 1 ou 5 dans laquelle l'agent porogène **D** est un composé choisi parmi le groupe constitué par un diol qui n'est pas un retardateur ou un inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation tels qu'un alcool α -acétylénique, un alcool organique ayant de 1 à 12 atomes de carbone et ayant une fonction hydroxyle par molécule, un organosilane ou un polyorganosilane contenant au
25 moins une fonction silanol et l'eau.
- 30 8 - Système bicomposant **P** précurseur de la composition organopolysiloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes et comprenant les constituants **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** et **H** tels que définis selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit système bicomposant **P** étant caractérisé :
- en ce qu'il se présente en deux parties **P1** et **P2** distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition organopolysiloxanique **X** et comprenant lesdits constituants, et
 - en ce que l'une des parties **P1** ou **P2** comprend le catalyseur **C** et l'agent porogène
35 **D** et ne comprend pas le polyorganosiloxane (**B**).

9 - Mousse de silicone susceptible d'être obtenue par réticulation et/ou durcissement de la composition organopolysiloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou par mélange des parties **P1** et **P2** du système bicomposant **P** tel que défini selon la revendication 8 et suivi d'une réticulation et/ou durcissement de la composition résultante.

5

10 – Utilisation de la composition organopolysiloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, du système bicomposant **P** tel que défini selon la revendication 8 ou de la mousse de silicone telle que définie selon la revendication 9 pour la tampographie.

10

11 – Utilisation de la composition organopolysiloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, du système bicomposant **P** tel que défini selon la revendication 8 ou de la mousse de silicone telle que définie selon la revendication 9 pour la préparation de mousses de remplissage ou de joints en mousse dans le domaine du bâtiment, du transport, de l'isolation électrique ou de l'électroménager.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L83/04 C08J9/00 C08J9/02 B41J27/04 B41F17/00
 F16J15/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L C08J B41J B41F F16J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/141250 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]; BLANC DELPHINE [FR]; CASAS ROSER [ES];) 13 December 2007 (2007-12-13) cited in the application claim 1 page 8, line 24 - line 27	1-11
A	US 5 900 438 A (MIYOSHI KEI [JP] ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04) example 1	1-11
A	EP 1 094 091 A1 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 25 April 2001 (2001-04-25) example 1	1-11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 19 October 2011	Date of mailing of the international search report 09/11/2011
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000473

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006 083237 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 30 March 2006 (2006-03-30) example 3 page 7, paragraph 34 -----	1-11
A	US 5 459 167 A (GIESEN FRANZ J [DE]) 17 October 1995 (1995-10-17) claim 2 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007141250	A1	13-12-2007	
		CN 101490144 A	22-07-2009
		EP 2035494 A1	18-03-2009
		FR 2902107 A1	14-12-2007
		JP 2010501644 A	21-01-2010
		KR 20090023624 A	05-03-2009
		US 2010003484 A1	07-01-2010

US 5900438	A	04-05-1999	NONE

EP 1094091	A1	25-04-2001	
		CA 2323822 A1	20-04-2001
		CN 1303890 A	18-07-2001
		JP 2001115025 A	24-04-2001
		KR 20010051131 A	25-06-2001
		SG 97957 A1	20-08-2003

JP 2006083237	A	30-03-2006	
		CN 1749322 A	22-03-2006
		CN 102174260 A	07-09-2011

US 5459167	A	17-10-1995	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000473

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L83/04 C08J9/00 C08J9/02 B41J27/04 B41F17/00 F16J15/00 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08J B41J B41F F16J Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2007/141250 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]; BLANC DELPHINE [FR]; CASAS ROSER [ES];) 13 décembre 2007 (2007-12-13) cité dans la demande revendication 1 page 8, ligne 24 - ligne 27 -----	1-11
A	US 5 900 438 A (MIYOSHI KEI [JP] ET AL) 4 mai 1999 (1999-05-04) exemple 1 -----	1-11
A	EP 1 094 091 A1 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 25 avril 2001 (2001-04-25) exemple 1 ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 octobre 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/11/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barrère, Matthieu

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2006 083237 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 30 mars 2006 (2006-03-30) exemple 3 page 7, alinéa 34 -----	1-11
A	US 5 459 167 A (GIESEN FRANZ J [DE]) 17 octobre 1995 (1995-10-17) revendication 2 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000473

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007141250	A1	13-12-2007	CN 101490144 A	22-07-2009
			EP 2035494 A1	18-03-2009
			FR 2902107 A1	14-12-2007
			JP 2010501644 A	21-01-2010
			KR 20090023624 A	05-03-2009
			US 2010003484 A1	07-01-2010

US 5900438	A	04-05-1999	AUCUN	

EP 1094091	A1	25-04-2001	CA 2323822 A1	20-04-2001
			CN 1303890 A	18-07-2001
			JP 2001115025 A	24-04-2001
			KR 20010051131 A	25-06-2001
			SG 97957 A1	20-08-2003

JP 2006083237	A	30-03-2006	CN 1749322 A	22-03-2006
			CN 102174260 A	07-09-2011

US 5459167	A	17-10-1995	AUCUN	
