

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale
5 février 2009 (05.02.2009)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/016199 A2

(51) Classification internationale des brevets :
D06N 3/12 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
C09D 183/07 (2006.01) *C09J 5/10* (2006.01)
C09J 183/07 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C09J 183/05 (2006.01) *D06H 5/00* (2006.01)

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/059989

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 30 juillet 2008 (30.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
07/05659 2 août 2007 (02.08.2007) FR

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : BLUES-TAR SILICONES FRANCE SAS [FR/FR]; 21 avenue Georges Pompidou, F-69003 Lyon (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : POUCH-ELON, Alain [FR/FR]; 2 rue G. Courteline, F-69330 Meyzieu (FR).

(54) Title: ADHESIVE SILICONE ELASTOMER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE ADHESIVE

(57) **Abstract:** The present invention relates to a high-performance silicone elastomer composition that is adhesive and that can be crosslinked at high temperature for the assembly of silicone-based substrates, both by platinum and peroxide catalysis, and that may lend itself to a strip conformation. The composition comprises at least one gum, one catalyst and one adhesion promoter of polyorganohydrogensiloxane type, the nature and the amount of said adhesion promoter having been chosen so that Si-H groups are in excess following the reaction for crosslinking the composition, so as to obtain a potential surface density of covalent Si- bonds with the silicone substrate to be bonded of at least one covalent Si- bond per 60 nm².

(57) **Abbrégé :** La présente invention concerne une composition élastomère silicone, adhésive et réticulable à chaud performante pour l'assemblage de substrats siliconés, aussi bien en catalyse platine que peroxydique, et pouvant se prêter à une conformation en bandes. La composition comprend au moins une gomme, un catalyseur et un promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane, la nature et la quantité dudit promoteur d'adhérence ayant été choisies de sorte que des groupes Si-H sont en excès consécutivement à la réaction de réticulation de la composition, de manière à obtenir un potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- avec le substrat silicone à coller d'au moins une liaison covalente Si- par 60 nm².

WO 2009/016199 A2

COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE ADHESIVE

Le domaine général de l'invention est celui des compositions élastomères silicones vulcanisables à chaud (EVC) par réaction d'un polyorganosiloxane susceptible de réticuler 5 par l'action d'un catalyseur à base d'au moins un peroxyde organique, ou d'un polyorganosiloxane comprenant des groupes alcényles avec un polyorganohydrogénosiloxane en présence d'un catalyseur métallique, de préférence à base de platine.

De telles compositions sont utilisées par exemple pour le collage de substrats 10 siliconés à base de matériaux fibreux, en particulier des supports souples, tels que des supports tissés ou des supports non-tissés, comportant au moins un revêtement silicone obtenu par enduction ou par imprégnation d'au moins l'une de leurs faces, à l'aide d'au moins une composition silicone liquide au moment de cette opération et réticulable en élastomère. Des vernis, notamment des vernis silicones peuvent aussi être appliqués sur de 15 tels revêtements. Dans ces différents cas, on obtient alors des complexes siliconés.

Ces supports souples à caractère bidimensionnel sont notamment choisis parmi les toiles textiles éventuellement revêtues d'une couche d'élastomère silicone sur laquelle est éventuellement appliqué un vernis anti-salissures, de telles toiles étant susceptibles d'être utilisées pour la fabrication :

- 20 1. de textiles architecturaux (éléments d'architecture textile) ;
2. ou bien encore de supports souples différents des textiles architecturaux.

S'agissant du domaine d'application 1, il doit être précisé que dans tout le présent exposé et au sens de la présente invention, on entend par le terme "textile architectural", un tissu ou non-tissé et plus généralement tout support fibreux destiné après revêtement à la 25 confection :

- d'abris, de structures mobiles, de bâtiments textiles, de cloisons, de portes souples, de bâches, de tentes, de stands ou de chapiteaux ;
- de mobiliers, de bardages, d'écrans publicitaires, de brise-vent ou panneaux filtrants ;
- 30 - de protections solaires, de plafonds et de stores.

S'agissant du domaine d'application 2, on indiquera que ces supports souples différents des textiles architecturaux peuvent être par exemple, ceux destinés à la fabrication de notamment:

- sacs gonflables utilisés pour la protection des occupants d'un véhicule, en anglais 35 "airbag",
- tresses de verre (gaines en tissu de verre de protection thermique et diélectrique pour fil électrique),

- bandes transporteuses, tissus coupe-feu ou isolants thermiques,
- vêtements,
- compensateurs (manchons flexibles d'étanchéité pour tuyauterie).

Il est souvent nécessaire, en particulier dans le domaine de l'architecture textile, 5 d'assembler différents pièces ou éléments de ces complexes silicones, pour les consolider localement (renforts) ou pour rabouter des pièces entre elles en vue d'en augmenter la surface ou de procéder à la confection de l'article final.

Cette opération se fait souvent par couture, ce qui conduit à un assemblage convenable mais qui engendre tout de même certains inconvénients. En effet, les piqûres 10 d'aiguilles sont autant de trous dans les complexes silicones, ce qui peut porter préjudice à leurs propriétés d'étanchéité et à leur résistance aux agressions chimiques, thermiques et climatiques. La conception finale correspondante peut aussi en être limitée.

Une autre façon de procéder est le collage, notamment à l'aide d'une colle silicone. Néanmoins, même si elles sont mécaniquement performantes, les colles silicones ont 15 souvent un caractère liquide ou pâteux qui induit une irrégularité du joint, gênante sur le plan esthétique.

C'est pourquoi, il a été développé des intermédiaires de collage se présentant sous la forme de bandes sur lesquelles les colles silicones ont été laminées. Les bandes sont alors positionnées adéquatement entre les feuilles de complexes silicone à assembler. Cette 20 méthode de collage permet aux joints de collage réalisés de conserver l'image de leur forme initiale.

Ainsi, le brevet EP-B-0 219 075 et son correspondant US-B-4,889, 576, révèlent que des textiles enduits de silicones peuvent être collés au moyen de bandes de caoutchoucs silicones comme les Elastomères Vulcanisables à Chaud (EVC ou HCR selon 25 l'appellation anglo-saxonne) qui sont disposées entre les deux pièces de composites à assembler. Il s'agit de bandes adhésives plastiques (non liquides) à température ambiante (plasticité Williams comprise entre 170 et 600, e. g. 280). La vulcanisation de l'adhésif se produit lors d'une phase de compression-chauffage.

La gomme utilisée dans l'EVC adhésif est par exemple du type $M^{Vi}DD^{Vi}M^{Vi}$; avec 30 la définition suivante des motifs siloxy, M : $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, M^{Vi} : $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$, D : $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, D^{Vi} : $(CH_3)ViSiO_{2/2}$, Vi = vinyle. Cette composition de gomme comprend également un catalyseur radicalaire de durcissement/réticulation : 2,4-dichlorobenzoyl-peroxyde et une charge de silice traitée par l'HexaMéthylDisilaZane. Cette matière réticulable sert à produire des bandes adhésives par exemple en laminant la colle silicone 35 sur un film pelable. Les bandes sont ensuite placées dans la zone de chevauchement des pièces composites à assembler. Interviennent ensuite une mise sous pression (2 kg/5 cm) et un chauffage (180°C - 10 min).

Une autre solution a été décrite dans la demande internationale de brevet WO 2007/042712. Ce document décrit un intermédiaire d'assemblage permettant d'unir deux feuilles textiles possédant chacune une couche d'enduction d'un polymère à base de silicone. Cet intermédiaire de collage comprend de façon connue une composition à base 5 d'un élastomère silicone non réticulé. Afin d'assurer sa manipulation et sa protection, l'intermédiaire de collage est également équipé d'un film anti-adhésif positionné sur l'une de ses faces. L'intermédiaire de collage se présente sous la forme d'un tronçon rectiligne plan d'une bande à base de la composition d'élastomère silicone non réticulé. Ce tronçon rectiligne comporte également un film translucide présent sur la seconde face de la bande, 10 c'est-à-dire celle opposée à celle qui reçoit le film anti-adhésif.

Il est cependant difficile de trouver des colles suffisamment puissantes pour atteindre les performances requises.

Compte tenu de cet art antérieur, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir une nouvelle composition élastomère silicone, adhésive et 15 réticulable à chaud, performante pour l'assemblage de pièces complexes fibres/silicone.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une nouvelle composition élastomère silicone, adhésive et réticulable à chaud, permettant d'assurer un assemblage dont la rupture sollicitée en pelage se fera en régime cohésif et avec une résistance qui garantit l'intégrité de l'assemblage.

20 Un autre objectif de la présente invention est de fournir une nouvelle composition élastomère silicone, adhésive et réticulable à chaud, performante aussi bien en catalyse platine que peroxydique.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une nouvelle composition élastomère silicone, adhésive et réticulable à chaud, se prêtant à une conformation en 25 bandes.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne dans un premier temps une composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud, destinée notamment à coller un substrat siliconé, cette composition comprenant:

- les composants (a-1) ou (a-2):

30 - (a-1) correspondant à au moins une gomme polyorganosiloxane (I), présentant éventuellement par molécule au moins deux groupes alcényles de préférence en C2-C6 liés au silicium, susceptible de réticuler par l'action d'un catalyseur à base d'au moins un peroxyde organique, et
- (a-2) correspondant à un mélange de polyorganosiloxanes susceptible de réticuler par des réactions de polyaddition comprenant:
35

- au moins une gomme polyorganosiloxane (I') présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence en C2-C6, liés au silicium, et
- au moins un polyorganosiloxane (II) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- 5 - une charge minérale renforçante (III),
- une quantité efficace de catalyseur de réticulation consistant : lorsque (a-1) est mis en oeuvre à au moins un peroxyde organique (IV) et lorsque (a-2) est mis en oeuvre à au moins un métal ou composé métallique du groupe du platine (V),
- 10 - un promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane comprenant des groupes Si-H (VI),
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence complémentaire (VII)
- éventuellement au moins une charge complémentaire (VIII),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation (IX),
- 15 - éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane (X), et
- éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels pour conférer des propriétés spécifiques,

caractérisée en ce que d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane (VI) sont choisies de sorte que des groupes Si-H sont en excès consécutivement à la réaction de réticulation de la composition, de manière à obtenir un potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- avec le substrat siliconé à coller d'au moins une liaison covalente Si- par 60 nm^2 , de préférence au moins une liaison covalente Si- par 40 nm^2 .

25 Le potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- avec le substrat siliconé à coller se définit par la surface en nm^2 nécessaire pour obtenir au moins une liaison covalente Si- dans la couche superficielle extrême du matériau considéré, calculé en fonction de la nature et de la quantité du polyorganohydrogénosiloxane (VI) et de la gomme polyorganosiloxane éventuellement alcénylée (I) ou (I'), et éventuellement du polyorganosiloxane (II). Dans le cas des silicones, la couche monomoléculaire est épaisse de 0,75 nm.

De préférence, d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane (VI) sont choisies de sorte que l'excès de groupes Si-H consécutif à la réaction de réticulation avec les groupes alcényles de la gomme polyorganosiloxane (I ou I') est d'au moins 0,1% en poids de SiH (masse 29) par rapport au ratio SiH:Si-alcényle égal à 1:1, pour 100 g de ladite composition silicone, de préférence au moins 0,15% de SiH pour 100 g de ladite composition silicone, la gomme

polyorganosiloxane (I) présentant alors par molécule au moins deux groupes alcényles de préférence en C2-C6 liés au silicium.

Il est du mérite des inventeurs d'avoir mis au point une composition utilisée pour formuler des colles élastomères silicones très performantes, en particulier pour 5 l'assemblage de complexes siliconés destinés notamment à l'architecture textile, et ce aussi bien en catalyse platine que peroxydique, en prévoyant un excès de groupes SiH consécutif à la réaction de réticulation bien supérieur à l'excès de groupes SiH utilisé jusque là dans les compositions connues.

Dans le présent exposé, on se réfère à la nomenclature "silicone" suivante pour 10 représenter les motifs siloxy ("Chemistry and technology of silicones" Walter NOLL Academic Press 1968 Table 1 page 3") :

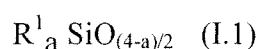
- M : $(R^\circ)_3SiO_{1/2}$,
- M^{Alc} : $(R^\circ)_2(Alc)SiO_{1/2}$,
- 15 • D : $(R^\circ)_2SiO_{2/2}$,
- D^{Alc} : $(R^\circ)(Alc)SiO_{2/2}$,
- M' : $(R^\circ)_2(H)SiO_{1/2}$,
- D' : $(R^\circ)(H)SiO_{2/2}$,
- M^{OH} : $(R^\circ)_2(OH)SiO_{1/2}$,
- 20 • D^{OH} : $(R^\circ)(OH)SiO_{2/2}$,
- T : $(R^\circ)SiO_{3/2}$,
- Q : $SiO_{4/2}$,

où R° est choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus (e.g. méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle), 25 éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène (e.g. trifluoro-3,3,3 propyle), et ainsi que parmi les groupes aryles (e.g. phényle, xylyle et tolyle),

Alc = alcényle, de préférence vinyle (noté Vi), ou allyle.

Selon une première variante, la composition silicone est une composition réticulable à catalyse peroxydique.

30 Dans ce cas, la gomme polyorganosiloxane (I) susceptible de réticuler par l'action d'un catalyseur à base d'au moins un peroxyde organique est avantageusement un produit présentant des motifs siloxyles de formules:



- R¹ représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones, éventuellement substitué, et

- a est 1, 2 ou 3.

De préférence, R¹ est choisi parmi:

- 5 - les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et dodécyle,
- les groupes cycloalkyles comme par exemple le cyclohexyle,
- les groupes alcényles comme par exemple les groupes vinyle, allyle, butényle et hexényle,
- les groupes aryles comme par exemple les groupes phényle, tolyle, aralkyle
10 comme le β -phénylprolyle, et
- les groupes cités ci-dessus dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs atomes d'halogène, un groupe cyano ou équivalent d'un groupe cyano comme par exemple un chlorométhyle, trifluoropropyle ou cyanoéthyle.

De manière encore plus préférentielle, les polyorganosiloxanes (I) sont terminés en bout de chaîne par des motifs triméthylsilyle, diméthylvinyle, diméthylhydroxysilyle, trivinylsilyle.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, les polyorganosiloxanes (I) contiennent par molécule au moins deux groupements alcényles, de préférence en C2-C6 liés au silicium. Dans ce cas, la gomme polyorganosiloxane (I) répond à la même 20 définition que la gomme polyorganosiloxane (I') utilisée dans une catalyse platine et telle que décrite ci-après.

La gomme (I) présente un poids moléculaire très élevé, par exemple compris entre 300 000 et 800 000, de préférence compris entre 400 000 et 600 000.

Avantageusement, la gomme (I) présente une teneur moyenne en groupements 25 alcényles, de préférence vinyles, comprise entre 0 et 2 000 ppm, et de préférence comprise entre 200 et 1 000 ppm.

Bien entendu, la gomme (I) peut être un mélange de plusieurs gommes répondant à la même définition que la gomme (I).

Des exemples de gommes (I) sont les gommes pour lesquelles la chaîne principale 30 diméthylpolysiloxane, ou la chaîne principale d'un copolymère diméthylsiloxane-méthylphénylsiloxane, ou diméthylsiloxane-diphénylsiloxane, ou diméthylsiloxane-méthylvinylsiloxane, est terminée par des groupes triméthylsiloxy, diméthylvinylsiloxy, méthylphénylvinylsiloxy ou silanols.

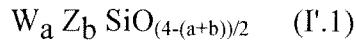
Parmi les peroxydes organiques (IV) utiles selon l'invention on peut citer le 35 peroxyde de benzoyle, le peroxyde de bis(p-chlorobenzoyle), le peroxyde de bis(2,4-dichlorobenzoyle), le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-t-butyle, le 2, 5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le t-butyl-perbenzoate, le peroxyde de t-butylcumyle, les

dérivés halogénés des peroxydes cités ci-dessus comme par exemple le peroxyde de bis(2,4-dichlorobensoyle), le 1,6-bis(p-toluoylperoxycarbonyloxy)hexane, le 1,6-bis(benzoylperoxy-carbonyloxy)hexane, le 1,6-bis(p-toluoylperoxycarbonyloxy)butane et le 1,6-bis(2,4-diméthylbenzoylperoxycarbonyloxy)hexane.

5 Cette première variante à catalyse peroxydique est préférée car elle permet une meilleure conservation de l'élastomère et est d'un moindre coût.

Selon une seconde variante, la composition silicone est une composition réticulable à catalyse métallique, de préférence à base de platine.

10 Dans ce cas, la gomme polyorganosiloxane (I') présente des motifs de formule :



dans laquelle :

- W est un groupe alcényle, de préférence vinyle
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur 15 l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3, et éventuellement des autres motifs de formule moyenne :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

25 La gomme polyorganosiloxane (I), lorsqu'elle comporte des groupes alcényles, correspond alors à une gomme polyorganosiloxane (I').

Les groupes Z peuvent être identiques ou différents.

Par "alcényle", on entend une chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire ou ramifiée, substituée ou non, présentant au moins une double liaison oléfinique, et plus préféablement une seule double liaison. De préférence, le groupe "alcényle" présente de 2 30 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 2 à 6. Cette chaîne hydrocarbonée comprend éventuellement au moins un hétéroatome tel que O, N, S.

Des exemples préférés de groupes "alcényle" sont les groupes vinyle, allyle et homoallyle; le vinyle étant particulièrement préféré.

Par "alkyle", on désigne une chaîne hydrocarbonée saturée, cyclique, linéaire ou 35 ramifiée, éventuellement substituée (e.g. par un ou plusieurs alkyles), de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple de 1 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 1 à 4 atomes de carbone.

Des exemples de groupes alkyles sont notamment méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, tert-butyle, isobutyle, n-butyle, n-pentyle, isoamyle et 1,1-diméthylpropyle.

L'expression "aryle" désigne un groupe hydrocarboné aromatique, ayant de 6 à 18 atomes de carbone, monocyclique ou polycyclique et de préférence monocyclique ou 5 bicyclique. Il doit être entendu que, dans le cadre de l'invention, par radical aromatique polycyclique, on entend un radical présentant deux ou plusieurs noyaux aromatiques, condensés (orthocondensés ou ortho et péricondensés) les uns aux autres, c'est-à-dire présentant, deux à deux, au moins deux carbones en commun.

A titre d'exemple "d'aryle", on peut mentionner e.g. les radicaux phényle, xylyle et 10 tolyle.

La gomme (I') présente un poids moléculaire très élevé, par exemple compris entre 300 000 et 800 000, de préférence compris entre 400 000 et 600 000.

Avantageusement, la gomme (I') présente une teneur moyenne en groupements alcényles, de préférence vinyles, comprise entre 100 et 2 000 ppm, et de préférence 15 comprise entre 200 et 1 000 ppm.

Bien entendu, la gomme (I') peut être un mélange de plusieurs gommes répondant à la même définition que la gomme (I').

La gomme (I') peut être uniquement formée de motifs de formule (I'.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (I'.2).

20 La gomme (I') est avantageusement un polymère linéaire, dont la chaîne diorganopolysiloxanique est constituée essentiellement de motifs siloxy D ou D^{Vi}, et est bloquée à chaque extrémité par un motif siloxy M ou M^{Vi}.

De préférence, au moins 60 % des groupes Z représentent des radicaux méthyle. La 25 présence, le long de la chaîne diorganopolysiloxanique, de faibles quantités de motifs autres que Z₂SiO, par exemple de motifs de formule ZSiO_{1,5} (motifs siloxy T) et/ou SiO₂ (motifs siloxy Q) n'est cependant pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % (ces pourcentages exprimant le nombre des motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Des exemples de motifs siloxyles de formule (I'.1) sont les motifs vinyldiméthylsiloxyle, vinylphénylméthylsiloxyle, vinylméthylsiloxyle et vinylsiloxyle.

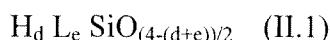
30 Des exemples de motifs siloxyles de formule (I'.2) sont le motif SiO_{4/2}, diméthylsiloxyle, méthylphénylsiloxyle, diphénylsiloxyle, méthylsiloxyle et phénylsiloxyle.

Des exemples de gommes (I') sont les gommes diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsiloxyl ou diméthylallylsiloxyl, les copolymères diphénylsiloxane-

diméthylsiloxanes à extrémités phénylméthylvinylsiloxy, les copolymères méthylvinylsiloxane-diméthylsiloxane à extrémités diméthylvinylsiloxy ou silanols.

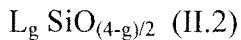
Ces gommes (I) ou (I') sont commercialisées par les fabricants de silicone ou peuvent être fabriquées en opérant selon des techniques déjà connues.

5 Le polyorganosiloxane (II) est de préférence du type de ceux comportant le motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 10 - L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryle,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- 15 et éventuellement des autres motifs siloxyles de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

20 La viscosité dynamique de ce polyorganosiloxane (II) est au moins égale à 5 mPa.s et elle est comprise de préférence entre 5 et 100 mPa.s, et plus préférentiellement encore entre 10 et 40 mPa.s.

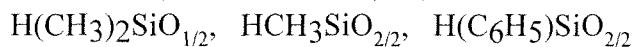
Dans le présent exposé, les viscosités indiquées correspondent à une grandeur de viscosité dynamique mesurée à 25°C, à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 106 de mai 1982.

25 Le polyorganosiloxane (II) peut être uniquement formé de motifs de formule (II.1) ou comporter en plus des motifs de formule (II.2).

Le polyorganosiloxane (II) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

30 Des exemples de motifs siloxyles de formule (II.1) sont :



Les exemples de motifs siloxyles de formule (II.2) sont les mêmes que ceux indiqués ci-dessus pour les exemples de motifs siloxyles de formule (I'.2).

35 Des exemples de polyorganosiloxanes (II) sont des composés linéaires et cycliques comme :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,

- les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)-polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
 - les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)-polysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- 5 - les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le composé (II) peut éventuellement être un mélange d'un diméthylpolysiloxane à extrémités hydrogénodiméthylsilyle et d'un polyorganosiloxane porteur d'au moins 3 fonctions SiH (hydrogénosiloxyle).

10 Le promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane comprenant des groupes Si-H (VI) répond à la même définition que celle décrite ci-dessus pour le polyorganosiloxane (II), les conditions propres au promoteur d'adhérence (VI) telles que définies ci-dessus s'appliquant par ailleurs. Notamment, le promoteur d'adhérence (VI) doit être suffisamment riche en Si-H pour répondre aux caractéristiques revendiquées de la 15 composition de la présente invention. Par exemple, le promoteur d'adhérence (VI) ne peut pas être un copolymère à caractère statistique, dans lequel les atomes d'hydrogène sont trop éloignés les uns des autres.

20 D'une manière avantageuse, on peut utiliser dans le cas d'une catalyse à base de platine, un seul polyorganohydrogénosiloxane dans une quantité suffisante pour jouer à la fois le rôle de réticulant (II) et de promoteur d'adhérence (VI), de manière à répondre aux caractéristiques de la présente invention.

25 De préférence, le promoteur d'adhérence (VI) est le polyméthylhydrogénosiloxane, à extrémités triméthylsilyles ou à extrémités hydrogénodiméthylsilyles. De préférence, ce polyméthylhydrogénosiloxane présente une viscosité comprise entre 5 et 100 mPa.s, de plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 40 mPa.s. Sa teneur en groupes SiH est de préférence comprise entre 10 et 45% en poids. Dans le cas d'une catalyse à base de platine, ce polyméthylhydrogénosiloxane est utilisé à la fois comme POS réticulant (II) et comme promoteur d'adhérence (VI).

30 Le promoteur d'adhérence (VI) peut également être un copolymère de méthylhydrogénosiloxane et de diméthylsiloxane, à extrémités triméthylsilyles ou à extrémités hydrogénodiméthylsilyles. Ce copolymère présente une viscosité comprise entre 10 et 500 mPa.s, de préférence entre 10 et 100 mPa.s, et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 40 mPa.s. Sa teneur en groupes SiH est de préférence comprise entre 10 et 48% en poids. Dans le cas d'une catalyse à base de platine, ce copolymère est utilisé à la fois comme POS réticulant (II) et comme promoteur d'adhérence (VI).

35 Les proportions de polyorganohydrogénosiloxane (VI), de la gomme polyorganosiloxane éventuellement alcénylée (I) ou (I'), et éventuellement du

polyorganosiloxane (II) sont telles que des groupes Si-H (provenant du polyorganohydrogénosiloxane (VI) et éventuellement du polyorganosiloxane (II) et éventuellement du promoteur d'adhérence complémentaire (VII)) sont en excès consécutivement à la réaction de réticulation de la composition, de manière à obtenir un 5 potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- avec le substrat siliconé à coller d'au moins une liaison covalente Si- par 60 nm^2 , de préférence au moins une liaison covalente Si- par 40 nm^2 .

Ou plus spécifiquement, les proportions de polyorganohydrogénosiloxane (VI), de la gomme polyorganosiloxane éventuellement alcénylée (I) ou (I'), et éventuellement du 10 polyorganosiloxane (II) sont telles que l'excès de groupes Si-H (provenant du polyorganohydrogénosiloxane (VI) et éventuellement du polyorganosiloxane (II) et éventuellement du promoteur d'adhérence complémentaire (VII)) consécutif à la réaction de réticulation avec les groupes alcényles de la gomme polyorganosiloxane (I ou I') est d'au moins 0,1% en poids de SiH par rapport au ratio SiH:Si-alcényle égal à 1:1, pour 100 15 g de ladite composition silicone, de préférence au moins 0,15% de SiH pour 100 g de ladite composition silicone, la gomme polyorganosiloxane (I) présentant alors par molécule au moins deux groupes alcényles de préférence en C2-C6 liés au silicium.

A titre comparatif, un produit EVC de polyaddition standard, qui est formulé généralement selon un ratio SiH/SiVi égal à 1,5, et qui contient environ 500 ppm de 20 groupes vinyles, présente alors un excès de 250 ppm de groupes SiH, ce qui représente en conséquence un excès de 0,025% en poids de SiH.

La réaction de polyaddition propre au mécanisme de réticulation de la composition de l'invention est bien connue par l'homme du métier. On peut d'ailleurs utiliser un catalyseur (V) dans cette réaction. Ce catalyseur (V) peut notamment être choisi parmi les 25 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 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, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur 30 généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (V), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (I') et (II).

La charge minérale renforçante (III) est sélectionnée parmi les silices et/ou les alumines.

35 De préférence, la charge minérale renforçante (III) est sélectionnée parmi les silices de surface spécifique comprise entre 100 et 300 m^2/g , ces silices étant éventuellement prétraitées à l'aide d'au moins un agent de compatibilisation.

Ces silices peuvent être des silices colloïdales, des silices préparées par voie pyrogénique (silices dites de combustion ou de fumée) ou par des procédés humides (silices précipitées) ou des mélanges de ces silices. Les silices de ce type sont des produits disponibles dans le commerce et sont bien connues dans la technique de la fabrication des élastomères de silicone.

La nature chimique et le procédé de préparation des silices susceptibles de former la charge (III) ne sont pas importants aux fins de la présente invention, pourvu que la silice soit capable d'exercer une action de renforcement dans l'adhésif élastomère fini. Bien entendu on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

Ces poudres de silice présentent une taille moyenne de particule généralement voisine ou inférieure à 0,1 µm et une surface spécifique BET supérieure à 50m²/g, de préférence comprise 100 et 300 m²/g.

Ces silices sont éventuellement :

- prétraitées à l'aide d'au moins un agent de compatibilisation choisi dans le groupe des molécules qui satisfont à au moins deux critères :
 - présenter une interaction forte avec la silice au niveau de ses liaisons hydrogène avec elle-même, et avec la gomme silicone environnante ;
 - être elle-même, ou ses produits de dégradation, aisément évacués du mélange final par chauffage sous vide ou sous courant gazeux, et les composés de bas poids moléculaire sont donc préférés ;
- et/ou traitées *in situ* :
 - de manière spécifique à l'aide d'au moins une silice non traitée,
 - et/ou de manière complémentaire en utilisant au moins un agent de compatibilisation de nature similaire à celui utilisable en prétraitement et tel que défini ci-dessus.

L'agent de compatibilisation est choisi selon le mode de traitement (prétraitement ou *in situ*), il peut être par exemple sélectionné dans le groupe comprenant :

- les chlorosilanes,
- les polyorganocyclosiloxanes, tels que l'octaméthylcyclosiloxane (D4),
- les silazanes, de préférence les disilazanes, ou leurs mélanges, l'hexaméthyldisilazane (HMDZ) étant le silazane préféré et pouvant être associé au divinyltétraméthyl-disilazane,
- les polyorganosiloxanes présentant, par molécule, un ou plusieurs groupements hydroxyles liés au silicium,
- les amines telles que l'ammoniaque ou les alkylamines de bas poids moléculaire comme la diéthylamine,

- les acides organiques de bas poids moléculaire comme les acides formique ou acétique,
- et leurs mélanges.

Dans le cas du traitement *in situ*, l'agent de compatibilisation est de préférence mis en oeuvre en présence d'eau.

Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR 2 764 894. En variante, on peut utiliser les méthodes de compatibilisation de l'art antérieur prévoyant un traitement précoce par le silazane (e. g. FR 2 320 324) ou un traitement tardif (e. g. EP 462 032).

A titre d'alumine de renforcement utilisable comme charge (III), on emploie avantageusement une alumine hautement dispersible, dopée ou non de manière connue. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes alumines. Comme exemples non limitatifs de pareilles alumines, on citera les alumines A 125, CR 125, D 65CR de la société BAÏKOWSKI.

Des kaolins très fins peuvent aussi être utilisés à titre de charge renforçante, soit seuls soit en association avec une autre charge renforçante.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en oeuvre une quantité de charge renforçante (III) comprise entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

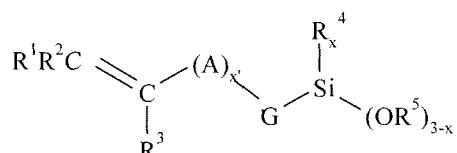
L'utilisation d'une charge complémentaire (VIII), de préférence non renforçante, est envisageable conformément à la présente invention

Parmi les charges complémentaires (VIII) non renforçantes, on peut citer notamment celles sélectionnées dans le groupe comprenant les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation, les terres de diatomées, le quartz broyé, le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircone, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte, et leurs mélanges.

Ces charges (VIII) ont une granulométrie généralement comprise entre 0,1 et 300 μm et une surface spécifique BET inférieure à 100 m^2/g .

Le promoteur d'adhérence complémentaire (VII) peut par exemple comprendre:

- (VII.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



(VII.1)

dans laquelle :

-R¹, R², R³ sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₃,

5 A est un alkylène linéaire ou ramifié en C₁- C₄,

G est un lien valenciel ou l'oxygène,

10 R⁴ et R⁵ sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié,

x' = 0 ou 1, et

x = 0 à 2,

ledit composé (VII.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS);

15 - (VII.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (VII.2) étant de préférence du 3-glycidoxypolytriméthoxysilane (GLYMO);

20 - (VII.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : M (OJ)_n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (VII.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que les proportions pondérales entre (VII.1), (VII.2) et (VII.3), exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

- 25 - (VII.1) ≥ 10%,
 - (VII.2) ≥ 10%,
 - (VII.3) ≤ 80%,

étant entendu que la somme de ces proportions en (VII.1), (VII.2), (VII.3) est égale à 100 %.

30 Avantageusement, le promoteur d'adhérence complémentaire (VII) est présent à raison de 0,1 à 10%, de préférence 0,5 à 5% et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

35 Ce promoteur d'adhérence complémentaire (VII) peut permettre d'atteindre la densité de liaisons Si- revendiquée en combinant son potentiel de liaisons Si- avec celui du promoteur d'adhérence (VI).

Les inhibiteurs de réticulation (IX) sont également bien connus. Ils sont classiquement choisis parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltérasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- 5 - les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en alpha de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- 20
 - l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
 - le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
 - le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
 - le diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
 - l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- 25
 - le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools alpha-acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel inhibiteur (VI) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 1 000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (I') et (II).

Selon une variante de l'invention, la composition ne comprend pas de résine 30 polyorganosiloxane.

Selon une autre variante, la phase silicone de la composition peut comprendre au moins une résine polyorganosiloxane (X), comportant éventuellement au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent de préférence sous la forme de

solutions siloxaniques. Elles comportent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi les motifs M, D, T et Q, l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

De préférence, ces résines sont alcénylées (vinylées). Comme exemples 5 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 M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant 10 portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

15 La composition silicone obtenue présente une consistance Mooney (norme NF T 43005, mesure de Mooney Large (1 + 4), à l'aide d'un viscosimètre Mooney) comprise entre 15 et 75, et de préférence comprise entre 20 et 45. Cette consistance fait que la composition selon l'invention ne s'écoule pas spontanément lors de son stockage et n'évolue pas significativement dans le laps de temps correspondant à sa durée de vie. La 20 composition selon l'invention se prête particulièrement bien à une conformation en bandes calibrées, propice au positionnement des joints de colle à réaliser.

La présente invention vise également une colle utilisable pour des membranes silicones, notamment dans le domaine de l'architecture textile, et comprenant la composition telle que décrite ci-dessus.

25 Cette colle est particulièrement destinée au collage de pièces siliconées de textiles, armées ou non.

La présente invention vise également une bande de collage, utilisable notamment dans le domaine des complexes siliconés à caractère bidimensionnel, et comprenant la colle préparée à partir de la composition décrite ci-dessus, ladite colle ayant été laminée.

30 La présente invention vise également un procédé de collage d'un substrat siliconé, comprenant la mise en œuvre d'une composition, ou d'une colle ou d'une bande de collage telles que décrites ci-dessus.

La bande de collage est mise en place sur la zone de jonction entre deux complexes silicones à assembler. Puis l'application d'une pression et d'une température élevée 35 provoque la réticulation de la composition et permet l'accroche avec la silicone contenue dans chacune des deux couches de deux complexes silicones en regard.

Le substrat siliconé à coller est par exemple une membrane silicone armée ou non d'un support fibreux tissé, tressé, tricoté ou non tissé et, de préférence un support tissé, tricoté ou non tissé, réalisé dans des fibres choisies dans le groupe de matériaux comprenant le verre, la silice, les métaux, la céramique, le carbure de silicium, le carbone, le bore, le basalte, les fibres naturelles comme le coton, la laine, le chanvre, le lin, les fibres artificielles comme la viscose, ou des fibres cellulosiques, les fibres synthétiques comme les polyesters, les polyamides, les polyacryliques, les chlorofibres, les polyoléfines, les caoutchoucs synthétiques, l'alcool polyvinyle, les aramides, les fluorofibres, les phénoliques.

La composition de la membrane silicone n'est pas primordiale mais elle peut être avantageusement sélectionnée parmi les bicomposants vulcanisables à chaud comme les RTV-2 ou les LSR, elle comprend alors :

- (1) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium,
- (2) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- (3) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- (4) un promoteur d'adhérence ternaire consistant en :
 - (4.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C3-C6,
 - (4.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,
 - (4.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : M (OJ) n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C1-C8,
M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg,
- (5) une charge siliceuse renforçante traitée in situ par un agent de compatibilisation en présence de polyorganosiloxane (1),
- (6) un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs siloxyles terminaux à fonctions hydrogénio,
- (7) éventuellement un neutralisant,
- (8) éventuellement un inhibiteur de réticulation et/ou autre (s) additif (s) en usage dans ce type de compositions,
- (9) et éventuellement des charges microsphériques creuses inorganiques expansées ou expansables.

Concernant les vernis susceptibles d'être appliqués sur les membranes silicones, il peut s'agir de vernis silicones, par exemple ceux réticulables par voie cationique et/ou radicalaire tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/59992, ou de vernis silaniques à base de mélanges de silanes insaturés essentiellement.

5 Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation d'un polyorganohydrogénosiloxane comme promoteur d'adhérence dans une composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud, destinée notamment à coller un substrat siliconé, caractérisée en ce que d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit polyorganohydrogénosiloxane sont choisies de sorte que des groupes Si-H sont en excès 10 consécutivement à la réaction de réticulation de la composition de manière à obtenir un potentiel de densité superficielle de liens avec le substrat à coller d'au moins un lien par 60 nm², de préférence au moins un lien par 40 nm².

De préférence, la composition et le polyorganohydrogénosiloxane sont tels que définis ci-dessus.

15 Les exemples, qui suivent, de préparation de compositions et de leur application comme bandes de collage selon l'invention, permettront de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir ses avantages.

20 EXEMPLES

Préparation des colles

Différentes colles ont été préparées en utilisant les mélanges maîtres suivants 25 (correspondant à la gomme (I ou I') et à la charge (III) prétraitée):

- Rhodorsil® MF 135U
- Rhodorsil® MF 240U
- Rhodorsil® MF 345U
- Rhodorsil® MF 940U

30 Tous ces mélanges maîtres sont commercialisés par la société Bluestar Silicones.

Selon les cas définis dans le tableau I ci-dessous, ces mélanges maîtres ont été associés à :

- un polyméthylhydrogénosiloxane de viscosité 20mPa.s
- un catalyseur de Karstedt au platine qui amène environ 4ppm de platine associé à un inhibiteur de réticulation, le triméthyldodécynol, à raison d'environ 1000 ppm
- le peroxyde de 2,5 ditertiobutyl 2,5 hexane à hauteur de 0,6%.

Les concentrations citées sont relatives au mélange maître mis en œuvre.

Les mélanges sont préparés à l'aide d'une calandre de laboratoire qui assure aussi la mise sous forme de bande du mélange catalysé.

Mise en œuvre

- 5 La composition de l'invention a été mise en œuvre sous forme de bandes de collage laminées pour assembler deux complexes siliconés constitués chacun :
- d'un voile en textile de verre de poids surfacique environ 250 g/m²
 - sur une face au moins d'une enduction silicone adhérente (Rhodorsil® TCS 7534 commercialisée par Bluestar Silicones) appliquée à raison d'environ 200 g/m² ; cette 10 couche d'enduction étant convenablement réticulée en application des recommandations du fournisseur

Assemblage

Pour l'assemblage,

- 15 - on prépare des laminés de colle silicone préparée telle que ci-dessus d'épaisseur environ 700 µm,
- on dispose ces laminés entre les complexes à coller,
 - on réticule la colle en température -2 min à 180°C par exemple- et sous pression de façon à laisser un joint de colle de l'ordre de 500 µm d'épaisseur.

20

Mesure de la force de pelage

On découpe des éprouvettes de 5 cm de large qu'on sollicite en géométrie dite de pelage à 180° dans un dynamomètre dont la mâchoire supérieure est mue à 50 mm/min. On 25 enregistre la force de pelage en régime régulier et on caractérise visuellement le type de rupture -cohésive ou adhésive- ; la force de rupture est exprimée en N/cm

Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous qui comporte :

- la référence du mélange maître utilisé
- le type de catalyseur ajouté
- le potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- (surface en nm² pour obtenir au moins une liaison covalente Si-)

Ce potentiel est obtenu en supposant que la couche monomoléculaire de la colle est épaisse de 0,75 nm, et à partir de la quantité de groupes SiH et SiVi présents dans la 35 composition et disponibles pour la réaction de réticulation.

- l'excès de groupements SiH par rapport aux insaturations en jeu
 - la consistance Mooney du mélange -norme NF T 43005-, à l'aide d'un viscosimètre Mooney
 - une remarque quant à la qualité de la conformation en bande
- 5 - la valeur du pelage selon le test pratiqué
- le caractère du pelage, rupture cohésive RC ou adhésive RA

Tableau I

10

Mélange maître	Catalyseur	Densité nm ² pour 1 liaison	Excès SiH % SiH	Consistance Mooney ML 1+4	Conformation en bande	Pelage N/cm	Type de pelage
MF135U	Pt	63	0,06	30	OK	4,5	RA
MF135U	Pt	38	0,1	30	OK	8	RC
MF135U	Pt	19	0,2	30	OK	10	RC
MF135U	Pt	13	0,3	30	OK	10	RC
MF135U	peroxyde	16	0,25	30	OK	10	RC
MF240U	Pt	13	0,3	20	Flue	8	RC
MF345U	Pt	38	0,1	35	OK	8	RA-RC
MF345U	Pt	19	0,2	35	OK	10	RC
MF345U	peroxyde	19	0,2	35	OK	9	RC
MF360U	Pt	63	0,06	50	difficile	6	RA
MF940U	Pt	19	0,2	30	OK	10	RC
MF135U	peroxyde	∞	0	30	Flue	< 1	RA

A titre comparatif également, on rappelle qu'un produit EVC de polyaddition standard, qui est formulé généralement selon un ratio SiH/SiVi égal à 1,5, et qui contient environ 500 ppm de groupes vinyles, présente alors un excès de 250 ppm de groupes SiH, 15 ce qui représente en conséquence un excès de 0,025% en poids de SiH. Un tel produit ne permet pas d'obtenir une force de pelage satisfaisante pour l'application recherchée sous forme de bande de collage pour assembler deux complexes siliconés.

Les résultats du tableau I montrent que la composition de l'invention peut, pratiquement dans tous les cas, être conformée en bandes appropriées pour le collage de deux complexes siliconés.

La composition selon l'invention permet d'obtenir une colle élastomère silicone très 5 performante, en particulier pour le collage de membranes silicones, aussi bien en catalyse platine que peroxydique.

REVENDICATIONS

1. Composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud, destinée notamment à coller un substrat siliconé, cette composition comprenant:

- 5 - les composants (a-1) ou (a-2):
- (a-1) correspondant à au moins une gomme polyorganosiloxane (I), présentant éventuellement par molécule au moins deux groupes alcényles de préférence en C2-C6 liés au silicium, susceptible de réticuler par l'action d'un catalyseur à base d'au moins un peroxyde organique, et
 - 10 - (a-2) correspondant à un mélange de polyorganosiloxanes susceptible de réticuler par des réactions de polyaddition comprenant:
 - au moins une gomme polyorganosiloxane (I') présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence en C2-C6, liés au silicium, et
 - 15 - au moins un polyorganosiloxane (II) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
 - une charge minérale renforçante (III),
 - une quantité efficace de catalyseur de réticulation consistant : lorsque (a-1) est mis en oeuvre à au moins un peroxyde organique (IV) et lorsque (a-2) est mis en oeuvre à au moins un métal ou composé métallique du groupe du platine (V),
 - 20 - un promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane comprenant des groupes Si-H (VI),
 - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence complémentaire (VII)
 - éventuellement au moins une charge complémentaire (VIII),
 - 25 - éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation (IX),
 - éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane (X), et
 - éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels pour conférer des propriétés spécifiques,

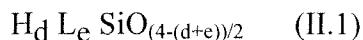
caractérisée en ce que d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane (VI) sont choisies de sorte que des groupes Si-H sont en excès consécutivement à la réaction de réticulation de la composition, de manière à obtenir un potentiel de densité superficielle de liaisons covalentes Si- avec le substrat siliconé à coller d'au moins une liaison covalente Si- par 60 nm^2 , de préférence au moins une liaison covalente Si- par 40 nm^2 .

35

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane

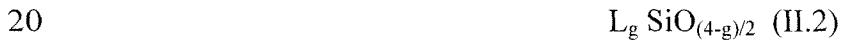
(VI) sont choisies de sorte que l'excès de groupes Si-H consécutif à la réaction de réticulation avec les groupes alcényles de la gomme polyorganosiloxane (I ou I') est d'au moins 0,1% en poids de SiH par rapport au ratio SiH:Si-alcényle égal à 1:1, pour 100 g de ladite composition silicone, de préférence au moins 0,15% de SiH pour 100 g de ladite 5 composition silicone, la gomme polyorganosiloxane (I) présentant alors par molécule au moins deux groupes alcényles de préférence en C2-C6 liés au silicium.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le polyorganosiloxane (II) ou le promoteur d'adhérence (VI) comporte des motifs siloxyles 10 de formule :



dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur 15 l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ; et éventuellement des autres motifs siloxyles de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3,

les conditions propres au promoteur d'adhérence (VI) s'appliquant par ailleurs.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence de type polyorganohydrogénosiloxane (VI) est un polyméthylhydrogénosiloxane comprenant entre 10 et 45% en poids de Si-H ou un copolymère de méthylhydrogénosiloxane et de diméthylsiloxane, comprenant entre 10 et 48% en poids de Si-H.

30

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la gomme polyorganosiloxane (I') ou éventuellement la gomme polyorganosiloxane (I) présente des motifs de formule :



dans laquelle :

- W est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou allyle,

- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,

5 - a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et $a + b$ est compris entre 1 et 3,

et éventuellement des autres motifs de formule moyenne :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

10

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la gomme polyorganosiloxane (I') ou la gomme polyorganosiloxane (I) présente un poids moléculaire compris entre 300 000 et 800 000, et de préférence compris entre 400 000 et 600 000.

15

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge minérale renforçante (III) est sélectionnée parmi les silices de surface spécifique comprise entre 100 et 300 m^2/g , ces silices étant éventuellement prétraitées à l'aide d'au moins un agent de compatibilisation.

20

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge complémentaire (VIII) est sélectionnée parmi le groupe comprenant les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation, les terres de diatomées, le quartz broyé, le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircone, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte, et leurs mélanges.

25

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une consistance Mooney (Mooney Large 1 + 4) comprise entre 15 et 75, et de préférence comprise entre 20 et 45.

30

10. Colle utilisable pour des membranes silicones notamment dans le domaine de l'architecture textile, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

35

11. Bande de collage, utilisable notamment dans le domaine des complexes siliconés à caractère bidimensionnel, caractérisée en ce qu'elle comprend la colle selon la revendication 10, ladite colle ayant été laminée.
- 5 12. Procédé de collage d'un substrat siliconé, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, d'une colle selon la revendication 10 ou d'une bande de collage selon la revendication 11.
- 10 13. Utilisation d'un polyorganohydrogénosiloxane comme promoteur d'adhérence dans une composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud, destinée notamment à coller un substrat siliconé, caractérisée en ce que d'une part la nature et d'autre part la quantité dudit polyorganohydrogénosiloxane sont choisies de sorte que des groupes Si-H sont en excès consécutivement à la réaction de réticulation de la composition de manière à obtenir un potentiel de densité superficielle de liens avec le substrat à coller d'au moins un lien par 60 nm^2 , de préférence au moins un lien par 40 nm^2 .
- 15 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit polyorganohydrogénosiloxane est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.