

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 543 961

②1 N° d'enregistrement national :

84 05214

⑤1 Int Cl³ : C 08 G 77/44; C 08 J 9/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 avril 1984.

③0 Priorité : GB, 5 avril 1983, n° 83 09230.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : DOW CORNING LIMITED.*
— GB.

⑦2 Inventeur(s) : Roger John Cush.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L. A. de Boisse.

⑤4 Compositions formatrices d'élastomères de silicone et procédé les mettant en œuvre.

⑤7 L'invention se rapporte aux silicones.

Elle concerne une composition comprenant un mélange de
A un polydiorganosiloxane d'une viscosité de 0,2 à 100 Pa.s à
25° C comportant au moins 2 groupes vinyle liés au silicium, B
un organohydrogénosiloxane, C un catalyseur au platine, D une
substance qui inhibe la réaction entre A et B en présence de
C, par exemple un alcool acétylénique, et E un agent porogène
qui est le p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide) ou la dinitro-
sopentaméthylènetétramine.

Application à la production de mousses de silicone par
chauffage de ladite composition.

FR 2 543 961 - A1

I

L'invention concerne des compositions convertibles en élastomères alvéolaires (mousses élastomères) et aussi un procédé pour la fabrication de ces élastomères alvéolaires.

5 La fabrication de caoutchouc de silicone alvéolaire pour diverses applications est connue depuis au moins vingt ans. Les procédés permettant de provoquer le moussage des compositions rentrent dans deux types généraux. Dans un type de système, la composition est additionnée d'un agent porogène qui est activé à des températures élevées. Dans ce cas, le système vulcanisant 10 est aussi activé par la chaleur et il est généralement basé sur la présence d'un ou plusieurs peroxydes organiques ou peresters comme agent de vulcanisation. Ce procédé est décrit par exemple dans US-A- 2 857 343. Selon un deuxième procédé de fabrication d'élastomères alvéolaires de silicone, le mécanisme de vulcanisa- 15 tion comporte la réaction, aux températures ambiantes, d'un polydiorganosiloxane contenant des groupes silanol avec un organohydrogénopolysiloxane. A mesure que la réaction de vulcanisation progresse, il se dégage de l'hydrogène qui cause l'expansion de la composition en une structure alvéolaire. Un tel procédé est 20 décrit dans GB-A- 798 669.

Un autre procédé de fabrication de caoutchoucs de silicone qui a pris une importance commerciale consiste à faire réagir un organosiloxane contenant des groupes $\equiv \text{SiH}$ avec un polydiorganosiloxane portant des substituants liés au silicium et qui présentent une insaturation oléfinique. La réaction est 25 catalysée par un composé ou complexe de platine et la vulcanisation de la composition se produit aux températures ambiantes normales. Dans GB-A- I 137 420, on décrit des compositions de silicone expansibles comprenant (1) un polysiloxane à chaîne bloquée par des groupes vinyle, (2) un copolymère d'organopoly-

30

siloxane comprenant des mailles $R''_3 SiO_{0,5}$ et des mailles SiO_2 , R'' étant un radical vinyle ou un radical d'hydrocarbure monovalent exempt d'insaturation aliphatique, (3) une matière fibreuse minérale qui peut être l'amiante ou le titanate de potassium fibreux, (4), facultativement, une charge minérale finement divisée, (5) un catalyseur au platine, (6) un organohydrogénopolysiloxane liquide, et (7) un agent porogène. Toutefois, comme indiqué dans ledit brevet, la réaction de durcissement s'effectue à la température ambiante. Il est donc nécessaire d'utiliser la composition dans un bref délai une fois que les ingrédients sont mélangés. Donc, ces compositions ne conviennent pas bien à des applications qui nécessitent un délai prolongé entre le mélange et la vulcanisation, par exemple quand la composition doit être soumise à d'autres étapes de traitement à l'état non vulcanisé. Il est suggéré, dans GB-A- I 137 420, que l'on peut éviter une vulcanisation prématurée en réfrigérant le mélange. Toutefois, un tel procédé nécessite un équipement supplémentaire et il est généralement impraticable à l'échelle industrielle lorsqu'il s'agit de grandes quantités de produit.

Des considérations similaires sont applicables en ce qui concerne les compositions décrites dans GB-A- I 301 152 qui comprennent un mélange de (a) une gomme de diorganopolysiloxane contenant des mailles vinylsiloxane, (b) un diorganopolysiloxane ayant une viscosité d'au moins $10^{-5} m^2/s$ à $25^\circ C$ et contenant des mailles vinylsiloxane à raison d'au moins 10 fois le pourcentage molaire de mailles vinylsiloxane dans (a), (c) un organohydrogénopolysiloxane, (d) une charge de silice, (e) un agent porogène, et (f) un composé du platine. En outre, ces compositions obligent à régler soigneusement les conditions de traitement si l'on veut réaliser des structures de mousse satisfaisantes.

On a donc besoin d'une composition qui soit stable et qui puisse être transformée aux températures ambiantes normales mais qui se convertisse facilement en un élastomère alvéolaire à des températures élevées.

5 En conséquence, l'invention propose une composition convertible en élastomère de silicone alvéolaire^{et} comprenant (A) un polydiorganosiloxane bloqué à ses extrémités par des groupes triorganosiloxy et dans lequel les substituants organiques sont
10 choisis parmi les radicaux méthyle, vinyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle, au moins 50 % du total des substituants étant des groupes méthyle, 1 % au maximum du total des atomes de silicium du polydiorganosiloxane portant un groupe vinyle qui leur est lié, avec la condition qu'il y ait en moyenne au moins 2
15 groupes vinyle par molécule, la viscosité du polydiorganosiloxane étant comprise entre 0,2 et 100 Pa.s (200 à 100 000 cP) à 25° C, (B) un organohydrogénosiloxane contenant en moyenne plus de 2 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule, les substituants organiques étant choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 6 atomes de carbone et phényle, la quantité d'organohydrogénosiloxane étant
20 suffisante pour fournir 0,5 à 3 atomes d'hydrogène par groupe vinyle de (A), (C) un composé ou complexe du platine en quantité suffisante pour catalyser la réaction entre (A) et (B), (D) une substance qui inhibe la réaction entre (A) et (B) en présence de (C), et (E) 0,2 à 10 % en poids, relativement à la composition
25 totale, d'un agent porogène choisi parmi le p,p'-oxy-bis-(benzène-sulfonylhydrazide) et la dinitrosopentaméthylènetétramine.

Les polydiorganosiloxanes à groupes vinyle (A) peuvent varier entre des liquides bien fluides et des substances très visqueuses, ceux qui ont une viscosité de 0,2 à 50 Pa.s à 25° C
30 étant préférés. Ils sont bien connus dans l'art et on peut les

préparer par des techniques bien établies, par exemple par mise en équilibre du ou des siloxanes cycliques appropriés avec un organodisiloxane. A condition qu'il y ait en moyenne au moins 2 groupes vinyle liés au silicium par molécule, 1 % au maximum du total des atomes de silicium du polydiorganosiloxane peuvent porter un groupe vinyle qui leur est lié et aucun atome de silicium ne doit porter plus d'un groupe vinyle. Au moins 50 % du total des substituants du polydiorganosiloxane sont des groupes méthyle, les autres substituants étant les groupes vinyle spécifiés plus haut, avec ou sans groupes phényle et/ou 3,3,3-trifluoropropyle. De préférence, la proportion des groupes phényle éventuellement présents ne doit pas dépasser environ 10 % du nombre total de substituants organiques du polydiorganosiloxane. Les groupes triorganosiloxy de blocage terminal peuvent être par exemple des groupes triméthylsiloxy, diméthylvinylsiloxy, diméthylphénylsiloxy ou méthylphénylvinylsiloxy. Les polydiorganosiloxanes (A) préférés sont ceux qui contiennent en moyenne deux groupes vinyle par molécule, chacun de ces groupes vinyle étant présent dans un groupe triorganosiloxy de blocage terminal, c'est-à-dire étant lié à un atome de silicium terminal. Des exemples de polydiorganosiloxanes préférés sont des polydiméthylsiloxanes terminés par des groupes méthylphénylvinylsiloxy, des polydiméthylsiloxanes terminés par des groupes diméthylvinylsiloxy et des copolymères de mailles diméthylsiloxane et méthylphénylsiloxane terminés par des groupes diméthylvinylsiloxy.

Les organohydrogénosiloxanes (B) sont bien connus aussi dans la technique. Il peut s'agir de tout organosiloxane contenant en moyenne plus de 2 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule et dans lequel les autres substituants liés au silicium sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 6 atomes de carbone et

phényle. Il peut s'agir d'homopolymères, de copolymères ou de mélanges de ceux-ci qui comprennent des mailles telles que R_2SiO , $R_3SiO_{1/2}$, $RHSiO$, $HSiO_{1/2}$, $R_2HSiO_{1/2}$ et SiO_2 , dans lesquels R représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle, mais de préférence un groupe méthyle. Des exemples particuliers d'organohydrogénosiloxanes (B) sont des copolymères de mailles triméthylsiloxane et méthylhydrogénosiloxane, des copolymères de mailles triméthylsiloxane, diméthylsiloxane et méthylhydrogénosiloxane, des méthylhydrogénosiloxanes cycliques et des copolymères de mailles diméthylhydrogénosiloxane, diméthylsiloxane et méthylhydrogénosiloxane. Les organohydrogénosiloxanes contiennent de préférence au moins 5 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule et ce sont, de façon particulièrement préférée, des copolymères de mailles triméthylsiloxane, de mailles méthylhydrogénosiloxane et, facultativement, de mailles diméthylsiloxane, ayant une viscosité de 0,015 à 0,5 Pa.s environ à 25° C.

La proportion d'organohydrogénosiloxane utilisée doit être suffisante pour fournir au minimum 0,5 et au maximum 3 atomes d'hydrogène liés au silicium par groupe vinyle de (A).

Le constituant (C) des compositions de l'invention peut être tout composé ou complexe du platine qui catalyse efficacement la réaction entre les groupes vinyle de (A) et les atomes d'hydrogène liés au silicium de (B). L'addition de groupes SiH à des groupes aliphatiques insaturés est bien connue dans le domaine de la chimie des composés organosiliciques, de même qu'une variété de catalyseurs au platine pour la réaction. De tels catalyseurs sont décrits abondamment dans la littérature et comprennent l'acide chloroplatinique, l'acétylacétonate de platine, des complexes d'halogénures platineux et de composés insaturés tels que l'éthylène, le propylène, des organovinylsiloxanes et le styrène, l'he-

xaméthylplatine, $PtCl_2.PtCl_3$ et $Pt(CN)_3$. Les catalyseurs au platine préféré sont des complexes de composés du platine et de vinylsiloxanes, par exemple ceux qui sont formés par la réaction de l'acide chloroplatinique et du divinyltétraméthylsiloxane. Il faut utiliser suffisamment de platine pour obtenir une vulcanisation homogène et efficace de la composition. La proportion préférée de catalyseur au platine est habituellement celle qui fournit environ 1 à 40 parties en poids de Pt par million de parties en poids de (A) et (B).

Comme constituant (D) des compositions de l'invention, on utilise une substance qui inhibe la réaction de (A) et (B) catalysée par le platine. De telles substances sont efficaces en ce sens qu'elles empêchent pratiquement la réaction de vulcanisation aux températures ambiantes normales, c'est-à-dire à environ 20 - 25° C, mais permettent la vulcanisation à des températures supérieures à environ 100° C. Des exemples particuliers de telles substances sont le benzotriazole, des nitriles, des halogénocarbures, certaines amines, des sulfoxydes et des sels stanneux, mercuriques et de bismuth, les inhibiteurs préférés étant les alcools acétyléniques comme ceux qui sont décrits dans GB-A-1 141 868. Des exemples de ces alcools sont le 3-méthyl-1-pentyn-3-ol, le 3-phényl-1-butyn-3-ol, le 3-méthyl-1-butyn-3-ol et le 1-éthynylcyclohexan-1-ol. De telles substances inhibitrices sont habituellement efficaces en de très petites proportions et une proportion de 0,01 à 1 % en poids relativement au poids total de la composition est appropriée à la plupart des applications.

Comme agent porogène, les compositions de l'invention contiennent du p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide) et/ou de la dinitrosopentaméthylènetétramine. Certaines autres substances, par exemple l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azodicarbonamide et le

p-toluènesulfonylhydrazide, sont connues comme agents porogènes pour des caoutchoucs de silicone. Toutefois, on a trouvé que ces substances ne conviennent pas du tout à l'utilisation comme agents porogènes dans les compositions de l'invention. On utilise l'agent porogène à raison de 0,2 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5,0 % en poids, relativement au poids total de la composition. De préférence, on utilise l'agent porogène conjointement avec un activateur de celui-ci. Des exemples d'activateurs appropriés sont l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane, le phtalate de plomb dibasique et des stéarates métalliques, par exemple le stéarate de zinc dans le cas du p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide), et l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide salicylique dans le cas de la dinitrosopentaméthylènetétramine. La proportion d'activateur utilisée variera normalement d'environ 0,01 à 5 % en poids sur le poids total de la composition.

Pour la plupart des applications, il est préférable que les compositions contiennent une charge finement divisée pour leur communiquer des propriétés physiques améliorées et les caractéristiques rhéologiques désirées. Des exemples de charges de ce genre sont les charges de silice renforçantes qui peuvent provenir de fumées ou être préparées par d'autres procédés (par exemple par précipitation), le noir de carbone, l'alumine, les terres de diatomées, le quartz broyé et le carbonate de calcium. Habituellement, au moins une partie de la teneur en charge est formée d'une silice renforçante, qui peut être traitée. Des procédés de traitement de silices renforçées par des composés organosiliciques et d'autres agents de traitement sont bien connus dans le domaine des caoutchoucs de silicone. La quantité de charge utilisée dépend des propriétés désirées de la composition expansible et du produit alvéolaire vulcanisé, mais, en général, elle sera

d'environ 5 à 60 % du poids total de la composition.

Outre les ingrédients spécifiés ci-dessus, les compositions de l'invention peuvent aussi contenir d'autres additifs permettant d'obtenir certaines propriétés dans l'élastomère fini, par exemple des pigments, antioxydants, additifs contre la déformation permanente par compression, et additifs de stabilité thermique.

On peut préparer les compositions de l'invention en mélangeant les ingrédients par des techniques classiques de mélange de caoutchouc de silicone. Ainsi par exemple, on peut mélanger les compositions en utilisant un mélangeur à pâte ou un malaxeur à caoutchouc. Quand la composition doit être conservée ou transportée sur de longues distances avant l'utilisation, il est préférable d'emballer la composition en deux parties, le catalyseur au platine et l'organohydrogénéosiloxane n'étant pas présents dans le même emballage.

L'expansion et la vulcanisation des compositions expansibles avec formation d'une éponge de silicone peuvent s'effectuer par chauffage à une température d'au moins 120° C et pouvant aller jusqu'à environ 300° C, de préférence de 150 à 200° C. Selon les températures utilisées et la nature de la composition, le temps de vulcanisation peut varier d'environ 1 minute à plus d'une heure. Si on le désire, on peut soumettre le produit alvéolaire à une étape de postvulcanisation. Selon l'utilisation prévue, on peut placer la composition dans un moule avant l'expansion ou la laisser gonfler librement.

Les compositions de l'invention conviennent particulièrement comme matières de moulage par injection et on peut les utiliser dans diverses applications, par exemple pour la fabrication de blocs d'éponge, de produits moulés tels que des coussins.

de siège, d'isolants thermiques et phoniques, et d'amortisseurs de chocs. On peut aussi les appliquer en revêtement sur des substrats pour obtenir par exemple des étoffes portant une couche d'élastomère alvéolaire.

5 L'exemple suivant, dans lequel les parties sont en poids, illustre l'invention.

Exemple :

On prépare une composition de base en mélangeant 58 parties d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes méthyl-
 10 phénylvinyloxy et ayant une viscosité d'environ 2Pa.s à 25° C, 15 parties de quartz broyé à 5 µm, 10 parties d'hexaméthyl-
 disilazane, 20 parties d'une silice de fumée, 0,05 partie de 3-méthyl-
 1-butyn-3-ol, 0,30 partie d'un complexe d'acide chloroplatinique
 et de divinyltétraméthylsiloxane, et 3 parties d'un copolymère
 15 contenant en moyenne 4 mailles diméthylsiloxane, 7 mailles méthyl-
 hydrogénosiloxane et 2 mailles triméthylsiloxy de blocage terminal.

A des portions de 100 parties de cette composition de base, on mélange les agents porogènes suivants dans les proportions indiquées et on vulcanise les compositions obtenues dans des
 20 récipients en aluminium, dans un four à 200° C pendant 5 minutes.

a)	azodicarbonamide	1,5 partie
b)	p-toluènesulfonylhydrazide	1,5 partie
c)	azodicarbonamide modifiée (avec un activateur)	1,5 partie
d)	azo-bis-isobutyronitrile	1,5 partie
25	e) benzènesulfonylhydrazide	1,5 partie
f)	p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide)	1,5 partie
g)	p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide)	3,0 partie
h)	comme f) plus 0,40 partie d'oxyde de zinc comme activateur	1,9 partie
30	i) dinitrosopentaméthylènetétramine	1,5 partie

j) dinitrosopentaméthylènetétramine	3,0 partie
k) comme i) plus 0,15 partie d'acide stéarique comme activateur	1,65 partie

5 On a trouvé que les compositions a), b) et c) ne se vulcanisent pas ; il se forme une mousse mais le produit reste collant et sans résistance. Les compositions d) et e) manifestent une inhibition presque complète de la vulcanisation et les produits alvéolaires sont mous et collants au toucher.

10 Les compositions f), g) et i) donnent des matières alvéolaires vulcanisées élastiques, g) étant moins élastique que f) et i). Les compositions h), j) et k) donnent des matières alvéolaires élastiques similaires à f) mais avec une expansion accrue (moindre masse volumique).

15

REVENDIGATIONS

I. Composition convertible en élastomère de silicone alvéolaire et comprenant (A) un polydiorganosiloxane bloqué à ses extrémités par des groupes triorganosiloxy et dans lequel les substituants organiques sont choisis parmi les radicaux méthyle, vinyl, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle au moins 50 % du total des substituants étant des groupes méthyle, 1 % au maximum du total des atomes de silicium du polydiorganosiloxane portant un groupe vinyle qui leur est lié, avec la condition qu'il y ait en moyenne au moins 2 groupes vinyle par molécule, la viscosité du polydiorganosiloxane étant comprise entre 0,2 et 100 Pa.s (200 à 100 000 cP), à 25° C, (B) un organohydrogénéosiloxane contenant en moyenne plus de 2 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule, les substituants organiques étant choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 6 atomes de carbone et phényle, la quantité d'organohydrogénéosiloxane étant suffisante pour fournir 0,5 à 3 atomes d'hydrogène par groupe vinyle de (A), (C) un composé ou complexe du platine en quantité suffisante pour catalyser la réaction entre (A) et (B), et (E) 0,2 à 10 % en poids d'un agent porogène, relativement à la composition totale, composition caractérisée en ce que l'agent porogène (E) est choisi parmi le p,p'-oxybis-(benzènesulfonylhydrazide) et la dinitrosopentaméthylènetétramine, et en ce que la composition contient aussi (D) une substance qui inhibe la réaction entre (A) et (B) en présence de (C).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le constituant (D) est un alcool acétylénique.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient aussi un activateur de l'agent porogène.

4. Procédé de fabrication d'un élastomère alvéolaire, consistant à mélanger les constituants (A), (B), (C) indiqués à

la revendication I et 0,2 à 10 % en poids d'un agent porogène (E), relativement à la composition totale, procédé caractérisé en ce que l'agent porogène est choisi parmi le p,p'-oxy-bis-(benzènesulfonylhydrazide) et la dinitrosopentaméthylènetétramine, et

5 en ce que l'on incorpore aussi à la composition : (D) une substance qui inhibe la réaction entre (A) et (B) en présence de (C).