

(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
21 février 2013 (21.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/024137 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/36 (2006.01) *C09C 1/30* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/066021
- (22) Date de dépôt international :
16 août 2012 (16.08.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1157357 16 août 2011 (16.08.2011) FR
- (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) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MARIOT, David** [FR/FR]; 21 passage des Alouettes, F-69008 Lyon (FR). **GANACHAUD, François** [FR/FR]; 31 rue Octave Mirbeau, F-69150 Décines (FR).
- (74) Mandataires : **BALMEFREZOL, Ludovic** et al.; Cabinet Lavoix, 62 rue de Bonnel, F-69003 Lyon (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, BN, 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, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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 : METHOD FOR PREPARING A SILICA GRAFTED WITH AN ORGANOSILICON COMPOUND

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SILICE GREFFÉE PAR UN COMPOSÉ ORGANOSILICIÉ

(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing a silica grafted with an organosilicon compound, to a grafted silica obtained according to said method and to the use thereof in compositions of silicone crosslinkable into an elastomer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié, une silice greffée obtenue selon ledit procédé et son utilisation dans des compositions de silicone réticulable en élastomère.



WO 2013/024137 A1

Procédé de préparation d'une silice greffée par un composé organosilicié

L'invention concerne un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de
5 préparation de silice greffée par un composé organosilicié simple à mettre en œuvre, peu énergivore et permettant de greffer des composés organosiliciés non fonctionnalisés ou fonctionnalisés, notamment vinylés.

L'invention concerne également une silice greffée par un composé organosilicié,
10 fonctionnalisé ou non fonctionnalisé, ainsi que son utilisation dans des compositions, notamment dans des compositions d'élastomère de silicone.

Les élastomères de silicone sont des élastomères synthétiques présentant un bon compromis entre propriétés mécaniques et chimiques.

Cependant, les propriétés mécaniques des élastomères de silicone seuls, notamment la résistance à la déchirure et la résistance à la rupture, sont insuffisantes au regard des applications industrielles dans lesquelles ils sont
15 utilisés.

Une solution pour renforcer ces propriétés consiste en l'incorporation d'une charge dans l'élastomère de silicone, appelée charge de renfort. Cette charge est notamment de la silice, sous une forme pyrogénée ou sous une forme précipitée.

Cependant, les charges de renfort utilisées sont préparées par des procédés nécessitant des températures élevées et donc énergivores. De plus, la présence de cette charge peut provoquer un durcissement excessif de l'élastomère de silicone, entraînant ainsi des problèmes quant à son stockage et à sa mise en œuvre ultérieure.

Il a ainsi été envisagé différents traitements de surface de la silice, afin de la rendre hydrophobe et d'améliorer sa compatibilité avec les élastomères de silicone.

Le document DE 10 2007 024094 décrit une silice traitée par un polysiloxane cyclique, ainsi qu'un procédé de préparation d'une telle silice par la réaction entre la silice et le polysiloxane cyclique. Ce document enseigne majoritairement une étape de pulvérisation du polysiloxane cyclique à la surface de la silice.

5

Le document FR 2 395 952 décrit un procédé de préparation par voie humide à pH basique d'une silice greffée par un composé organosilane, comprenant le mélange de la silice avec le composé organosilane, suivi d'une étape de recuit. La présence de cette étape de recuit est pénalisante pour la mise en œuvre du procédé et coûteuse en énergie.

10

Le document EP 1 559 744 décrit également un procédé de préparation par voie humide à pH basique d'une silice greffée par un composé organosilane, comprenant le mélange de la silice avec le composé organosilane. Ce document enseigne majoritairement une étape supplémentaire de recuit.

15

Les documents EP 0 928 818 et EP 0 900 829 décrivent un procédé de préparation par voie humide à pH acide d'une silice greffée par un composé organosilane, comprenant le mélange de la silice avec le composé organosilane, mais sans étape nécessaire de recuit. Cependant, ce procédé nécessite de nombreux lavages de la silice pour augmenter son pH, et le fait que le procédé ait lieu à pH acide nécessite des équipements onéreux pour résister à la corrosion.

20

Ainsi, un premier objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation de silice afin de la rendre hydrophobe, par greffage de composés organosiliciés, qui s'affranchisse des inconvénients connus de l'état de la technique mentionnés ci-dessus.

25

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié simple à mettre en œuvre et faiblement énergivore.

30

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié, qui permette le greffage de composés organosiliciés non fonctionnalisés ou fonctionnalisés, de longueurs de chaîne variables.

5

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié, le greffage étant homogène à la surface de ladite silice.

10 Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation de silice greffée par un composé organosilicié, ladite silice étant facilement incorporable dans des compositions d'élastomère de silicone.

Ainsi un premier objet de l'invention consiste en un procédé de préparation d'une
15 silice greffée par au moins un composé organosilicié choisi parmi le groupe constitué par :

- un cyclosiloxane,
- un composé bi-silanol de formule $R_2Si(OH)_2$, les groupements R, identiques ou différents, représentant un groupement alkyle en C_1 - C_{10} , de préférence en C_1 - C_3 , avantageusement un méthyle, un
20 groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle,
- un polyorganosiloxane de formule (I) suivante :



- 25 • formule dans laquelle :
 - les groupements R' , identiques ou différents, représentent un groupement alkyle en C_1 - C_{10} , de préférence en C_1 - C_3 , avantageusement un méthyle, un groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle ou un groupement -OH,
 - 30 ○ et le symbole a est un nombre entier compris entre 1 et 30 et de préférence entre 3 et 30,

- et leurs mélanges ;

ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on prépare un mélange aqueux de pH compris entre 6 et 11, de préférence entre 6,5 et 9,5 et encore plus préférentiellement de 7 environ, par ajout dans un milieu aqueux (de préférence de l'eau) d'une silice et éventuellement d'une base,
- b) on ajoute au mélange ledit composé organosilicié,
- c) le mélange est chauffé à reflux pendant une durée supérieure ou égale à 1 heure, de préférence supérieure ou égale à 20 heures, et à une température comprise entre 50°C et 100°C, de préférence comprise entre 70°C et 100°C, et
- d) la silice greffée est séparée du mélange.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) se décompose en deux étapes comme suit :

- a¹) on prépare un mélange par ajout dans un milieu aqueux d'une silice, et
- a²) on ajoute au mélange une base de manière que le pH du mélange soit compris entre 6 et 11, de préférence entre 6,5 et 9,5 et encore plus préférentiellement de manière que le pH du mélange soit égal à 7 environ.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire a') effectuée entre les étapes a) et b) et qui consiste à ajouter au mélange :

- un solvant miscible à l'eau et compatible avec ledit composé organosilicié de manière à faciliter la mise en contact entre le composé organosilicié et la silice, de préférence choisi parmi le groupe constitué par: l'éthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, la méthyléthylcétone, et leurs mélanges, et/ou
- un sel, de préférence choisi dans le groupe constitué par les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, de pyridinium et leurs mélanges.

Ce solvant peut être choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, la méthyléthylcétone, et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation préféré, le solvant miscible à l'eau est l'isopropanol.

5 Selon l'invention, le solvant miscible à l'eau peut être utilisé en une quantité en poids allant de 10 à 50 %, de préférence de 20 à 40 %, par rapport au poids de milieu aqueux, silice et composé organosilane.

10 Selon l'invention, le pourcentage poids du ratio sel/silice est compris entre 0,1 et 10%, de préférence entre 0,5 et 5%.

15 Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire c') effectuée entre les étapes c) et d) et qui consiste à ajouter au mélange un solvant non miscible à l'eau. Son ajout permet notamment le transfert en son sein de la silice hydrophobe produite, avant filtration.

20 Ce solvant non miscible à l'eau peut être choisi parmi des silicones de faible poids moléculaire tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le diphenyltétraméthylidisiloxane ou des huiles silicones terminées par des groupements triméthyles. De plus d'autres solvant immiscibles à l'eau peuvent être utilisés, comme les solvants aromatiques tels que le toluène et le xylène, l'heptane ou tout autres hydrocarbures saturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, les éthers, comme le diéthyléther, les halogénoalcanes comme le chloroforme ou des cétones comme la méthylisobutylcétone.

25 En variante, le procédé de l'invention comprend l'enchaînement des étapes a), de préférence a¹) et a²), puis a'), b), c), c'), et d).

30 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on effectue après l'étape d) les étapes suivantes :

- e) on sèche la silice greffée issue de l'étape d), et
- f) on broie la silice greffée.

De manière préférée, le procédé comprend l'enchaînement des étapes a), de préférence a¹) et a²), puis a'), b), c), c'), d), e) et f).

Selon l'invention, la silice peut être une silice pyrogénée ou une silice précipitée.

5 De manière avantageuse, la silice est une silice pyrogénée. Lorsqu'une telle silice est employée, l'emploi d'une base pour ajuster le pH à l'étape a) est préférable. De manière préférée, cette étape a) se décompose en les étapes a¹) et a²) précitées.

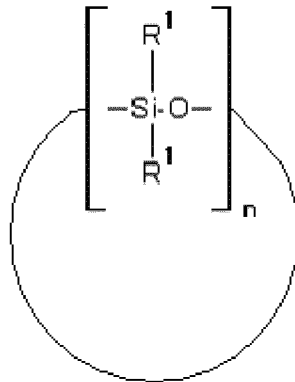
10 De manière avantageuse, la silice a une surface spécifique BET à 25°C comprise entre 40 et 400 m²/g. La surface spécifique peut être mesurée par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans Journal of American Chemical Society vol 60, p.309, février 1938.

15 Comme exemple de silice pyrogénée, on peut choisir le produit commercialisé sous la référence Aerosil[®] A200 par la société Evonik.

Selon l'invention, le composé organosilicié peut être choisi parmi les cyclosiloxanes fonctionnalisés ou non fonctionnalisés, et leurs mélanges.

20 Dans un mode de réalisation de l'invention, le cyclosiloxane est avantageusement choisi parmi les cyclosiloxanes comportant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence est un cyclotétrasiloxane.

25 Suivant un mode de réalisation avantageux de l'invention, le cyclosiloxane a la formule (II) suivante :



(II)

avec :

- n = 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 ; et :

- 5 - lorsque le cyclosiloxane est un cyclosiloxane non fonctionnalisé, les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, éventuellement substitué, un radical aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ éventuellement substitué ou un radical aralkyle, éventuellement substitué, et
- 10 - lorsque le cyclosiloxane est un cyclosiloxane fonctionnalisé, au moins l'un des symboles R^1 représente un radical alcényle, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_4$ et encore plus préférentiellement un radical vinyle.

15 Dans un mode de réalisation préféré, le cyclosiloxane est l'octaméthylcyclotétrasiloxane ou le tétraméthyltétravinylcyclotétrasiloxane, ou encore un mélange des deux.

20 Dans un mode de réalisation préféré, on met en œuvre un mélange de composés organosiliciés, qui comprend :

- au moins un cyclosiloxane non fonctionnalisé de formule (II) tel que définie ci-dessus, et
 - au moins un cyclosiloxane fonctionnalisé de formule (II) telle que
- 25 définie ci-dessus.

Selon l'invention, la teneur en poids du cyclosiloxane fonctionnalisé, notamment vinylé dans le mélange cyclosiloxane non fonctionnalisé et cyclosiloxane fonctionnalisé peut varier dans de larges proportions. De manière avantageuse, cette teneur peut varier entre 0,01 et 50%, notamment entre 0,1 et 20%, mieux entre 0,1 et 12%, mieux encore entre 0,2 et 6%, de préférence entre 0,25 et 3 %.

Dans un mode de réalisation, le composé organosilicié est choisi parmi les composés bi-silanol de formule $R_2Si(OH)_2$, les groupements R, identiques ou différents, représentant un groupement alkyle en C_1-C_{10} .

Dans un mode de réalisation, les groupements R représentent un groupement alkyle en C_1-C_3 , avantageusement un méthyle.

Dans un mode de réalisation, les groupements R représentent un groupement alcényle, de préférence vinyle, ou un groupement aryle, de préférence phényle.

Dans un autre mode de réalisation, le bi-silanol comprend :

- un groupement R représentant un groupement alkyle en C_1-C_3 , avantageusement un méthyle, et
- un groupement R représentant un groupement alcényle, de préférence vinyle, ou un groupement aryle, de préférence phényle.

Par exemple, l'invention met en œuvre un bi-silanol dans lequel les deux groupements R sont des méthyle ou des vinyles, ou encore un bi-silanol comprenant un vinyle et un méthyle.

Dans un mode de réalisation, le composé organosilicié est choisi parmi les composés de formule $(R'_3SiO)(R'_2SiO)_a(R'_2SiOH)$, les groupement R', identiques ou différents, représentant un groupement alkyle en C_1-C_{10} , a étant compris entre 1 et 30, de préférence entre 3 et 30.

Dans un mode de réalisation, les groupements R' représentent avantageusement un groupement alkyle en C_1-C_3 , de préférence un méthyle.

Dans un mode de réalisation, les groupements R' représentent un groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle ou un groupement -OH.

5

Dans un autre mode de réalisation, le composé de formule $(R'_3SiO)(R'_2SiO)_a(R'_2SiOH)$ comporte :

- au moins un groupement R' représentant un groupement alkyle en C₁-C₃, de préférence un méthyle, et
- 10 - au moins un groupement R' représentant un groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle ou un groupement -OH.

Dans un mode de réalisation avantageux, ce composé comprend :

- 15 - au moins un groupement vinyle,
- le reste des groupements R' étant des groupements méthyle.

Dans un mode de réalisation, un sel est ajouté au mélange de l'étape a), de préférence au mélange de l'étape a¹). Ce sel est avantageusement choisi dans le

20 groupe constitué par les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, de Bis(triphénylphosphoranylidène)ammonium, de phosphonium, les cryptants (e.g. Kryptofix[®]222, n°CAS 23978-09-8) et leurs mélanges. Selon l'invention, le sel un chlorure, et est avantageusement le NaCl.

- 25 Dans un mode de réalisation, la concentration molaire de sel dans le mélange est comprise entre 0,01 et 10 mol/L, de préférence entre 0,1 et 1 mol/L.

Un autre objet de l'invention est une silice greffée par au moins un composé organosilicié obtenue ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon

30 l'invention.

Un autre objet de l'invention est une silice greffée par au moins un composé organosilicié, caractérisée par la présence en surface de fonctions Si-O-G avec G étant un greffon siloxane comprenant :

i) au moins deux motifs siloxyl D de formule $(R^1)_2SiO_{2/2}$,

ii) et un motif siloxyl terminal D^{OH} de formule $(R^1)_2(OH)SiO_{1/2}$,

formules dans lesquelles les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5 - C_{10} , éventuellement substitué, un radical aryle en C_6 - C_{18} éventuellement substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical alcényle, de préférence en C_2 - C_4 .

Dans un mode de réalisation, le greffon siloxane G comprend entre 2 et 31 motifs siloxyl D et au moins un motif siloxyl terminal D^{OH} .

L'invention a notamment pour objet une silice greffée par au moins un composé organosilicié, caractérisée par la présence en surface de fonctions Si-O-G avec G étant un greffon siloxane comprenant :

i) 3 motifs siloxyl D de formule $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ et 1 motif siloxyl terminal D^{OH} de formule $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$, ou

ii) 3 motifs siloxyl D^{Vi} de formule $(CH_3)(CH_2=CH_2-)SiO_{2/2}$ et 1 motif siloxyl terminal D^{OH} de formule $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$.

Dans un mode de réalisation, la silice porte en surface des fonctions Si-O-G des deux catégories i) et ii).

L'invention a aussi pour objet une silice greffée susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention, notamment l'une des silices qui viennent d'être décrites, et qui est caractérisée par :

i) analyse thermo-gravimétrique (ATG) avec une élévation de température de $50^\circ C$ par minute et mesurée entre $200^\circ C$ et $450^\circ C$, d'une perte de masse supérieure ou égale à 0,55%, de préférence comprise entre 0,55 et 3%,

- ii) analyse thermo-gravimétrique (ATG) avec une élévation de température de 50°C par minute et mesurée à une température supérieure à 450°C, d'une perte de masse réalisée supérieure à 1,1%, et
- 5 iii) la présence d'un pic entre -5 et -15 ppm dans un spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire de l'élément chimique ^{29}Si à l'état solide.

10 Les spectres de RMN du solide du ^{29}Si ont été obtenus sur un spectromètre 400 MHz de type wide-bore. La fréquence de ^{29}Si est alors de 79,49 MHz. Les échantillons ont été conditionnés dans des rotors en ZrO_2 de 7,5 mm de diamètre externe. La vitesse de rotation à l'angle magique est de 5000 Hz. La séquence majoritairement utilisée est une séquence simple impulsion avec découplage proton (notée OP).

15 L'observation directe du silicium (simple impulsion, nommée mode OP-MAS) permet une mesure globale des espèces siliciées présentes à la surface de la silice (greffées chimiquement et/ou physisorbées). Les paramètres d'acquisitions utilisés sont : impulsion $\text{Pi}/6$ d'une durée de 1 μs , délai de relaxation $\text{D1} = 60$ s. La
20 durée totale de l'expérience varie de 6 h à 24 h.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées avec une rampe de température de 50°C par minutes sous azote.

25 La vocation de la silice greffée selon l'invention est d'être en outre utilisée dans la préparation de compositions silicones liquides ou pâteuses réticulables, de préférence par polyaddition ou polycondensation, en élastomère silicone dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée, ou de compositions silicones liquides ou pâteuses non réactives (anti-mousse).

30 L'invention a donc aussi pour objet une composition de silicone réticulable en élastomère comprenant au moins une silice greffée selon l'invention.

De manière avantageuse, la teneur en poids de silice greffée par rapport au poids total de la composition est comprise entre 0,1 et 80% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids.

5 Dans un mode de réalisation, la silice greffée selon l'invention est mis en œuvre dans un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants :

- une silice greffée selon l'invention
- un ou plusieurs polyorganosiloxanes (POS) (I)
- 10 - un ou plusieurs POS (II),
- éventuellement un ou plusieurs POS (III), utile(s) comme diluant(s)
- un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur ou ralentisseur.

15 Les POS (I) peuvent notamment être choisis parmi les huiles polydiorganosiloxane porteuses de Si-alcényle en particulier de Si-vinyle dans et/ou aux extrémités de la chaîne. On peut citer par exemple le polydialkyle (méthyle) siloxane, α,ω -divinylé.

De manière avantageuse, le POS (I) est un POS (I) vinylé porteur d'au moins deux motifs Si-vinyle par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS (II) ne comporte que deux motifs SiH par molécule.

20 Le POS (II) peut notamment être choisi parmi les polyorganohydrogéné-siloxanes comprenant au moins deux motifs $\equiv\text{SiH}$ par molécule, de préférence au moins trois quand le POS (I) ne comprend que deux motifs $\equiv\text{Si-vinyle}$ par molécule. On citera par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore des POS hydrogénés ramifiés comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs $\equiv\text{SiH}$.

30 Le POS (III) peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkyl de préférence polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles.

Le catalyseur de nature platinique peut notamment consister en un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1-1-3-3-disiloxane, selon le brevet US 3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans les brevets US 3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

Les inhibiteurs peuvent être choisis parmi

- les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques, comme ceux décrits dans les documents FR 1528464 et FR 2372 74.

Selon une première variante du procédé tel que défini supra :

- on produit la composition, sous forme de système bi-composants C₁ et C₂ destinés à mettre en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS (I) et (II),
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties C₁ ou C₂ contienne du catalyseur et éventuellement l'un ou l'autre des POS (I) et (II).

Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides, réticulables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

De manière avantageuse, la réticulation est réalisée à une température supérieure ou égale à 150°C, de préférence comprise entre 150°C et 200°C.

Ces compositions réticulables précurseurs d'élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels, tels que par exemple une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer.

Les additifs peuvent être également choisis parmi des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisants ou des promoteurs d'adhérence.

5

Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent être réalisés à l'aide de dispositifs connus et appropriés, notamment des mélangeurs conventionnels utilisés habituellement pour ces préparations, tels que :

10

- mélangeurs à bras,
- mélangeurs internes,
- mélangeurs planétaires,
- mélangeurs à pales en soc de charrue,
- mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif,
- mélangeurs extrudeurs continus,
- ou mélangeurs bicylindres.

15

Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent également être réalisés par d'autres dispositifs discontinus ou continus, tels que réacteurs agités ou mélangeurs statiques.

20

Un autre objet de la présente demande concerne un élastomère de silicone obtenu par réticulation d'une composition de silicone réticulable en élastomère selon l'invention.

25

Un autre objet de la présente demande concerne un article à base d'un élastomère de silicone selon l'invention.

30

Selon l'invention, l'article trouve son application dans divers domaines, tels que des contacts pour calculateurs électroniques et touches de téléphones, de claviers d'ordinateurs...

Un autre objet de la présente demande concerne une composition de dentifrice comprenant une silice greffée selon l'invention.

35

Un autre objet de la présente demande concerne une composition anti-mousse comprenant une silice greffée selon l'invention. La teneur en silice greffée dans la

composition anti-mousse peut être comprise entre 1 et 10% massique, de préférence entre 3 et 7 % massique.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent.

5 Ces exemples sont donnés à titre indicatif, sans caractère limitatif.

Exemple 1 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé selon l'invention

10 Le procédé cité ci-dessous a été réalisé dans un réacteur de 3 L avec une agitation à deux hélices et une contre pâle.

800 g d'eau déminéralisée ont tout d'abord été introduits dans un réacteur de 3L. Sous une agitation de 400 tr/min. 120 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200 ont
15 ensuite été dispersés dans l'eau.

400,9 g d'eau déminéralisée supplémentaires ont été ensuite ajoutés suivi de 0,9197 g de sel NaCl. L'agitation a été réduite à 200 tr/min puis laissée toute la nuit.
20

6 mL d'une solution de soude à environ 1 mol/L ont été ajoutés afin d'atteindre un pH proche de la neutralité. Bien que la dispersion ne soit pas totalement fluide puisqu'elle forme un gel, le pH de ce gel a été mesuré à une valeur d'environ 7,2.

25 399,2 g d'isopropanol (IPA), suivi de 270,4 g d'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄) ont ensuite été ajoutés. Sous agitation à 600tr/min, le milieu a été chauffé à reflux à 80°C pendant 24h. Une cinétique a été réalisée et a permis de voir que le greffage s'effectue bien de manière covalente et progressive, puisque l'on voit que l'intégration des pics des silanols diminue au profit d'une augmentation d'intensité
30 du pic des motifs D (de formule (R¹)₂SiO_{2/2}) du greffage.

L'ensemble du réacteur a ensuite été vidé dans un bidon. Le réacteur a été ensuite lavé avec 2L d'eau, 200 mL d'IPA et 500 mL d'heptane. La silice a été

ensuite récupérée par filtration avec une pression de 2 bars et un filtre carton (diamètre des pores : 20 μ m). La silice a ensuite été séchée à l'air sous la hotte, puis 4 h à 50°C sous vide, puis une nuit à 60°C sous vide suivi de 5 h à 90°C sous vide. La silice séchée a été ensuite placée dans un bidon, et les agglomérats de silice cassés par action mécanique.

Exemple 2 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé selon l'invention (Ex-2)

Un procédé similaire à celui présenté dans l'exemple 1 a été réalisé avec 170 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200, 1700 g d'eau déminéralisée, 1,3029 g de NaCl et 202 g d'IPA. De la soude a été ensuite ajoutée pour atteindre un pH de 7,3.

362,2 g d'IPA ont ensuite été ajoutés suivi de 383,01 g de D₄. Après 24 h à 80 °C, la silice a été filtrée sous une pression de 2 bars et un filtre carton (diamètre des pores : 20 μ m). La silice restant dans le réacteur a été récupérée à l'aide d'un mélange biphasique eau/heptane. Seule la phase heptane a été récupérée puis filtrée afin de récupérer toute la silice.

La silice filtrée a ensuite été mise à sécher à l'étuve sous vide pendant 48 h à 90°C. La silice séchée a été ensuite placée dans un bidon, et les agglomérats de silice cassés par action mécanique.

Exemple 3 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé selon l'invention (Ex-3)

Le même protocole que suivi pour l'exemple 1 a été utilisé. La seule différence a résidé dans le temps de chauffage qui a été réduit de moitié, à savoir 12 h de reflux à 80 °C au lieu de 24 h.

Exemple 4 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé selon l'invention (Ex-4)

Le procédé a été mis en œuvre en l'absence de sel et d'isopropanol, dans un réacteur de 3 L avec une agitation à deux hélices et une contre pâle.

Ainsi, 170,4 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200 ont été dispersés dans 1700 g d'eau déminéralisée. 4,6 mL d'une solution de soude concentrée ont été ajoutés afin que la dispersion de silice atteigne un pH de 6,99. 1218,7 g de D₄ ont été ensuite ajoutés puis le mélange a été chauffé à 80°C pendant 24 h.

Après 24 h à 80°C, une partie de la silice a été récupérée par filtration sous vide à l'aide d'un fritté n°4 ; l'autre partie à l'évaporateur rotatif avec un vide de 5 mbar, et une montée progressive en température (de 60°C à 120°C). La silice récupérée par filtration et celle séchée à l'évaporateur rotatif ont été ensuite placées 24 h à l'étuve à 90°C sous vide. La silice séchée a ensuite été placée dans un bidon, et les agglomérats de silice cassés par action mécanique.

Exemple 5 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé selon l'invention (Ex-5)

Le procédé a été mis en œuvre sans IPA, mais avec un cation encombré (bromure de tetrabutyle ammonium ou TBABr) et une importante quantité de D₄, qui joue à la fois le rôle de solvant et de réactif.

24 g de silice ont tout d'abord été dispersés dans 600 g d'eau dans un réacteur d'1 litre, le pH est alors de 3,54. 0,6769 g de TBABr (soit une concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ont ensuite été ajoutés puis le pH amené à 7 par ajout de soude à 1 mol/L (environ 1 mL) et environ 1 mL de soude à 0,1 mol/L

Une fois le pH de la dispersion neutralisé, 200 g de D₄ ont été ensuite ajoutés dans le réacteur. Le mélange a été ensuite chauffé à reflux à 100°C pendant 24 h. La silice hydrophobe a été ensuite récupérée par un ajout d'environ 120 mL d'heptane. La silice a été ensuite lavée par 3 cycles de centrifugation/redispersion dans l'heptane puis mise à sécher sous air pendant 15 h puis 24 h dans une étuve à 90°C sous vide.

Exemple comparatif 1 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé en milieu acide concentré (C-Ex 1)

5 180 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200 ont été dispersés dans 820 g d'eau, 180,1 g d'HCl concentré et 334 g d'IPA. 25,1 g de D₄ ont été ensuite ajoutés puis l'ensemble chauffé à 85°C pendant 30 min, puis refroidit à température ambiante (20°C).

10 Selon ces conditions expérimentales, la dispersion de silice a été très mal agitée, puisque le milieu était totalement figé alors que la température de la dispersion n'était que de 50 °C.

15 347,1 g d'héxaméthylidisiloxane (M₂) ont été ensuite ajoutés pour fluidiser le milieu. Afin de faciliter le transfert de phase, environ 300 mL d'heptane a également été ajouté. La phase aqueuse acide a été ensuite retirée, puis 1,5 L d'eau ont été ajoutés puis laissés agités en présence de la silice dispersée dans le M₂ pendant 30 min.

20 1,5 L d'eau et 1,5 g de NaHCO₃ ont été ajoutés pour laver la silice, ce qui ne suffit par pour neutraliser la silice, puisque cette eau de lavage a, après évacuation, un pH compris entre 1 et 2. 1,5 L d'eau ont été ensuite ajoutés, mais à ce moment là, une agitation trop vive a entraîné l'émulsification du milieu, rendant impossible la séparation des phases organiques et aqueuses par simple décantation.

25 L'ensemble de la silice a donc été récupérée par filtration sous vide à l'aide d'un fritté n°4. La silice a ensuite été séchée à l'étuve à 90°C sous vide. La silice séchée a été ensuite placée dans un bidon, et les agglomérats de silice cassés par action mécanique.

30 **Exemple comparatif 2 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane non fonctionnalisé en milieu acide concentré (C-Ex 2)**

180,7 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200 ont été dispersés dans 800,1 g d'eau déminéralisée, 180 g d'HCl concentré et 333 g d'IPA. 130,1 g de D₄ ont été ensuite ajoutés puis l'ensemble a été chauffé à 85°C pendant 30 min, puis refroidit à température ambiante. Selon ces conditions expérimentales, la dispersion de silice a été très mal agitée, puisque le milieu était totalement figé alors que la température de la dispersion n'était que de 45 °C.

Sous faible agitation (200 tr/min), 426 g de M₂ ont été ajoutés. Après 1 heure d'agitation, on a constaté qu'il y a 3 phases dans le milieu (en plus de gros blocs de silice collés à la paroi), de la silice qui a décanté au fond du réacteur et de la silice qui se situait au niveau de la phase M₂. Après 13 h d'agitation, la silice qui a décanté n'était toujours pas passée en phase organique, il a été alors ajouté 200 g de M₂ supplémentaire ce qui a permis un changement de phase plus important. La phase aqueuse acide a été ensuite vidée (pH ≤ 1 par papier pH).

1,5 L d'eau et 1,5 g de NaHCO₃ ont été ajoutés pour laver la silice, ce qui n'a pas suffi pour neutraliser la silice, puisque cette eau de lavage avait, après évacuation, un pH compris entre 1 et 2. Afin de garder la silice dispersée dans la phase M₂, a été ajouté 500 g de M₂ supplémentaire puis 3 fois 1,5 L d'eau ont été ajoutés pour laver la silice. Après agitation, le pH de l'eau du dernier lavage était de 2,1 (mesure au pH-mètre).

Un nouveau lavage contenant 1,5 L d'eau et 30 g de NaHCO₃ a été ensuite appliqué, ce qui a rendu le milieu basique (et non neutre). 4 lavages supplémentaires avec à chaque fois 1 L d'eau ont été réalisés pour se rapprocher de la neutralité.

La silice étant difficile à filtrer, le M₂ a été évaporé sous air (pendant 48 h) puis la silice a été séchée dans une étuve ventilée à 130°C pendant 24 h.

Le Tableau I ci-dessous présente les résultats de la caractérisation de chacune des silices obtenues dans les exemples 2 à 5 et les exemples comparatifs 1 et 2,

ainsi que de deux silices industrielles : une silice Aerosil[®] A200 brute (C-Ex 3) et une silice traitée par vaporisation de D₄ à haute température (C-Ex 4).

Tableau I

Silice	Perte de masse (ATG) (% massique)			Ethoxylation % D* en surface	Densité de Silanol de surface restants (par nm ²)	RMN solide (OP-MAS)	
	< 200°C	entre 200 et 450°C	> 450°C			% de D ^{OH} ** dans le greffage	% de D "mobiles" dans le greffage
					pics entre -85 et -105 ppm	pic entre -5 et -13 ppm	pic fin vers -22 ppm
Ex-2	0,4	0,9	1,9	7,5	2,50	10 - 20 %	0
Ex-3	0,7	0,6	1,4	5,2	2,60	10 - 20 %	0
Ex-4	0,3	0,6	1,2	6,4	2,75	10 - 20 %	0
Ex-5	1,6	2,5	20,0	25	2,20	10 - 20 %	5
C-Ex 1	0,4	1,2	2,9	9,2	3,60	0 - 5 %	15
C-Ex 2	1,0	8,1	6,3	18,1	3,00	0 - 5 %	45
C-Ex 3	1,0	0,5	0,7	0,2	4,00	0	0
C-Ex 4	1,0	0,2	1,0	6	2,65	0	0

C-Ex 3 : silice Aerosil[®] A200 : silice brute, non greffée, commercialisée par Evonik ;

C-Ex 4 : silice greffée par vaporisation d'octaméthylcyclotétrasiloxane à haute température ;

* %D : pourcentage massique de motifs siloxyls D de formule (CH₃)₂SiO_{2/2} ;

** D^{OH} : motifs siloxyls de formule (CH₃)₂(OH)SiO_{1/2} ;

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur un appareil TA Instrument Q50, sous atmosphère d'azote (100 mL/min) avec une rampe de température de 50°C par minute, de la température ambiante (20°C) à 900 °C. Avant 200 °C, la perte de masse correspond à de l'eau ou à d'autres espèces (comme par exemple l'IPA ou le D₄) physisorbées. Entre 200 et 450 °C, la perte de masse correspond majoritairement à des composés organosilanes linéaires physisorbés et non greffés chimiquement. Un composé organosilane linéaire greffé chimiquement se dégrade au-delà de 450°C alors que s'il est juste adsorbé, sa température de dégradation est plus faible.

L'éthoxylation permet de quantifier exactement le greffage en s'affranchissant des effets de proximité des composés greffés avec la surface observés en ATG. Cette technique consiste à « digérer » le greffage dans une solution de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et de potasse (KOH), c'est-à-dire à casser chacun des motifs D greffés chimiquement ou adsorbés à la surface et à les quantifier ensuite par chromatographie gazeuse « head space ». Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique de greffage.

Les spectres de RMN du solide du ^{29}Si ont été obtenus sur un spectromètre 400 MHz de type wide-bore. La fréquence de ^{29}Si est alors de 79,49 MHz. Les échantillons ont été conditionnés dans des rotors en ZrO_2 de 7,5 mm de diamètre externe. La vitesse de rotation à l'angle magique était de 5000 Hz. La séquence majoritairement utilisée est une séquence simple impulsion avec découplage proton (notée OP).

L'observation directe du silicium (simple impulsion, nommée mode OP-MAS) a permis une quantification globale des espèces siliciées présentes à la surface de la silice (greffées chimiquement et/ou physisorbées).

Les signaux provenant des atomes de silicium de la silice apparaissent à des déplacements chimiques compris entre -85 et -120 ppm. Il est communément admis que le signal centré aux alentours d'un déplacement chimique de -92 ppm est attribué aux silanols géminés (Q^2), que le signal centré aux alentours d'un déplacement chimique de -101,5 ppm est attribué aux silanols seuls (Q^3) (terminaux, vicinaux et isolés) et que le signal centré aux alentours d'un déplacement chimique de -110 ppm est attribué aux ponts siloxanes (Si-O-Si) (Q^4) de surface et de cœur. Pour quantifier les silanols présents à la surface de la silice après greffage, le formalisme suivant a été adopté.

D'après une étude circonstanciée publiée par Zhuravlev (Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2000, 173, (1-3), 1-38), une silice complètement hydroxylée possède une densité de silanols de surface de 4,6 par nm^2 . Il a été considéré qu'une silice pyrogénée A200 hydroxylée pendant 72 h en présence d'acide chlorhydrique à 60 °C était complètement hydrolysée et comportait donc 4,6 silanols par nm^2 . L'analyse par RMN du silicium avec la séquence OP-MAS et la déconvolution des pics à -92, -101,5 et -110 ppm des atomes de silicium Q^2 , Q^3 et Q^4 a permis de calculer le pourcentage du signal RMN qui correspond à 4,6 silanols par nm^2 . L'analyse selon cette même méthode des silices traitées a permis, en comparant les pourcentages du signal RMN, de quantifier les silanols restants à la surface de la silice.

Les signaux provenant des atomes de silicium du greffage des motifs D apparaissent à des déplacements chimiques compris entre -5 et -25 ppm et des motifs D vinyliés entre -20 et -40 ppm. Dans la zone comprise entre -5 et -25 ppm, différentes espèces peuvent être différenciées :

- 5 - celles dont le maximum du pic se situe entre -5 et -13 ppm correspondent à des motifs D comportant une fonction OH (D^{OH}),
- celles dont le maximum du pic se situe entre -13 et -20 ppm correspondent à des motifs D proches du point d'ancrage de la surface de la silice (plus le déplacement chimique augmente en valeur absolue, moins le motifs D est
- 10 en interaction avec la surface),
- et les espèces caractérisées par un pic fin vers -22 à -22,5 ppm correspondent à des groupements D (D^P) sans aucune interaction avec la surface (donc à des motifs D d'une chaîne silicone éloignée du point de greffage ou à des motifs D d'une chaîne silicone physisorbée).

15 Les paramètres d'acquisition utilisés étaient : impulsion $Pi/6$ d'une durée de 1 μs , délai de relaxation $D1 = 60$ s. La durée totale de l'expérience a varié de 6 h à 24 h. Les silices Ex-2 et Ex-3 présentent de faibles pertes de masse avant 200°C, ainsi qu'entre 200 et 450°C. Ceci indique qu'il n'y a pas ou peu d'espèces adsorbées à la surface de la silice. Le pourcentage massique de greffage déterminé par

20 éthoxylation se situe entre 5 et 8 % massique. Ce résultat est bien supérieur aux pertes de masses observées par ATG, ce qui indique que le greffage est en forte interaction avec la surface et que la dégradation thermique est incomplète.

Les spectres RMN des silices Ex-2 et Ex-3 indiquent qu'une majorité de silanols de surface ont réagi (il y a une forte diminution de l'intensité des signaux RMN situés vers -90 et -100 ppm). Les spectres RMN présentant également des

25 signaux importants centrés aux alentours de -10 ppm (l'aire de ce pic représente environ 20 % de l'aire totale assimilable au greffage), ce qui indique qu'il y a une forte concentration de groupements D^{OH} . De plus, on n'observe pas de pic fin et intense vers -22 ppm. Les signaux de ces groupements D apparaissent

30 principalement entre -13 et -21 ppm ; ceci corroborant que ces motifs D sont « proches » de la surface de la silice.

Les résultats de l'exemple 4 (Ex 4) montrent que le greffage a lieu, malgré l'absence de sel, démontrant ainsi que la présence d'un sel est optionnelle pour que le greffage soit effectif. Les pertes de masse et le profil du spectre RMN montrent que le greffage est similaire à celui des exemples 2 et 3.

5

Les résultats de l'exemple 5 (Ex-5) montrent l'influence de l'ajout d'un cation, notamment un cation encombré tel que le TBABr, sur la quantité de composé organosilane greffé (25 % massique de groupements D par éthoxylation). Seulement 5 % de ce greffage apparaît sous forme de pic fin vers -22 ppm. Il y a donc une faible proportion de groupements D « mobiles ». Etant donné que le taux de silanols de surface est voisin de ceux obtenus avec les silices Ex 2 à Ex 4 et que le taux de greffage est entre 3 et 4 fois supérieur, les composés organosilanes linéaires greffés chimiquement sont de masse molaire plus élevée qu'à la surface des silices Ex 2 à Ex 4. Le sel utilisé permet ainsi de faire varier la longueur des chaînes greffées.

10

15

La présence d'un cation encombré (Ex-5) permet également d'accélérer considérablement la cinétique de greffage. En moins de 5 h, le greffage obtenu est similaire à celui de la silice Ex-2 (mêmes profils de spectre RMN du silicium et même % massique de groupements D).

20

La silice C-Ex 3 est une silice Aerosil[®] A200 brute, non modifiée. La perte de masse avant 200°C correspond à de l'eau physisorbée. Les pertes de masse supérieures sont attribuées à l'eau créée par condensation des silanols de surface. Le spectre RMN ne montre, comme attendu, aucun pic dans la zone des motifs D (entre -5 et -25 ppm), et une intensité des pics correspondant aux silanols supérieure à celle des silices greffées.

25

La silice C-Ex 4 est une silice modifiée avec du D₄ greffé à haute température. L'analyse par RMN du solide ²⁹Si OP-MAS ne présente aucun signal entre -5 et -13 ppm, ce qui indique qu'il n'y a pas ou très peu de groupements D^{OH}. Les analyses du greffage par éthoxylation donnent un greffage d'environ 7 % de motifs D à la surface, alors que par ATG, la perte de masse est de 1 % avant 200°C et de 1 % au-delà de 450°C. Parmi les 7 % de greffage, il y a donc 1 % de cycles

30

adsorbés, et 6 % de motifs D greffés chimiquement. Cette grande différence entre les résultats obtenus par éthoxylation et par ATG indique donc que le greffage est en forte interaction avec la surface de la silice pour la silice C-Ex 4.

La silice greffée C-Ex 1 présente 1,2 % de perte de masse entre 200 et 450°C, ce qui est légèrement supérieur à celle obtenue avec la silice Ex 2 selon l'invention, la perte de masse étant encore plus importante avec la silice C-Ex 2. Ces résultats montrent la présence significative, notamment pour la silice C-Ex 2, de composés comprenant des motifs D adsorbés et non greffés à la surface de la silice.

Les spectres RMN des silices C-Ex 1 et C-Ex 2 indiquent qu'il reste encore une majorité de silanols à la surface de la silice qui n'ont pas réagi. Etant donné que le taux de greffage est important (environ 9 et 18 % pour les silices C-Ex 1 et C-Ex 2 respectivement) et qu'il y a moins de silanols de surface qui ont réagi par rapport aux silices Ex-2 à Ex-5, les chaînes silicones comprenant des motifs D présents à la surface de la silice sont donc soit plus longues (masse molaire plus forte), soit adsorbées, soit les 2. En s'intéressant au pic vers -22 ppm (caractéristique des composés comprenant des motifs D ayant une forte mobilité), on observe qu'il y a une proportion plus importante de ce type de motifs D « mobiles » (entre 15 et 45 %) à la surface des silices C-Ex 1 et C-Ex 2 qu'à la surface des silices obtenues selon l'invention (Ex-2 à Ex-5). Le greffage des silices C-Ex 1 et C-Ex 2 se distingue également par la faible proportion de groupements D^{OH} , comme observé sur les spectres RMN entre -5 et -13 ppm. Selon ce procédé, les chaînes greffées sont donc soit longues (faible concentration de D^{OH}) soit greffées des deux côtés.

Il est également à noter que les silices Ex-2 à Ex-5 et C-Ex 1, C-Ex 2 et C-Ex 4 sont toutes modifiées à partir de D_4 , mais selon les procédés utilisés, les silices greffées obtenues sont différentes.

Exemple 6.1 : production de silice greffée selon l'invention par un mélange de cyclotérasiloxane et de cyclotérasiloxane vinylié (Ex 6.1)

Dans un réacteur de 250 mL muni d'une agitation à enclume, 10 g de silice pyrogénée Aerosil[®] A200 ont été dispersés dans 100 g d'eau. 0,0765 g de sel NaCl ont ensuite été ajoutés. Après 30 minutes d'agitation à 500 tr/min, le pH de la dispersion de silice a été neutralisé par ajout d'une solution de soude de 10⁻¹ mol/L environ. 33.3 g d'IPA ont ensuite été ajoutés suivi de 22,06 g de D₄ et 0,5305 g de tétra(vinylméthyl)cyclosiloxane (D₄^{Vi}) respectivement. Le milieu a ensuite été chauffé à reflux pendant 24 h à 80°C avec une agitation de 300 tr/min. Après refroidissement, la silice a été récupérée par filtration sous vide à l'aide d'un fritté n°4, puis lavée 2 fois à l'heptane. Après séchage à 90°C sous vide pendant 24 h, le greffage des silices obtenues a été analysé par RMN du silicium à l'état solide, par ATG et par digestion du greffage suivi d'une analyse par chromatographie gazeuse.

Exemple 6.2 : production de silice greffée selon l'invention par un mélange de cyclotétrasiloxane et de cyclotétrasiloxane vinylié (Ex 6.2)

Le même procédé que celui de l'exemple 6.1 a été mis en œuvre, à la différence qu'ont été ajoutés 21,44 g de D₄ et 1,3126 de D₄^{Vi}.

Exemple 6.3 : production de silice greffée selon l'invention par un mélange de cyclotétrasiloxane et de cyclotétrasiloxane vinylié (Ex 6.3)

Le même procédé que celui de l'exemple 6.1 a été mis en œuvre, à la différence qu'ont été ajoutés 20,45 g de D₄ et 2,6163 de D₄^{Vi}.

Exemple 7 : production de silice greffée par un cyclotétrasiloxane vinylié selon l'invention (Ex 7)

Le même procédé que celui de l'exemple 2 a été mis en œuvre, à la différence que les 383,01 g de D₄ ont été remplacés par 444,6 de D₄^{Vi} et une étape de séchage à l'évaporateur rotatif à 150°C sous un vide de 5 mbar pendant 4 h a été ajoutée.

Exemple 8.1 : production de silice greffée par un mélange de cyclotétrasiloxane et de cyclotétrasiloxane vinyli (Ex 8.1)

Le même procédé que celui de l'exemple 2 a été mis en œuvre, à la différence que les 383,01 g de D₄ ont été remplacés par 382 g de D₄ et 1,03 g de D₄^{vi} et une étape de séchage à l'évaporateur rotatif à 150°C sous un vide de 5 mbar pendant 4 h a été ajoutée.

Exemple 8.2 : production de silice greffée par un mélange de cyclotétrasiloxane et de cyclotétrasiloxane vinyli (Ex 8.2)

Le même procédé que celui de l'exemple 2 a été mis en œuvre, à la différence que les 383,01 g de D₄ ont été remplacés par 378 g de D₄ et 5 g de D₄^{vi} et une étape de séchage à l'évaporateur rotatif à 150°C sous un vide de 5 mbar pendant 4 h a été ajoutée.

Le tableau II ci-dessous présente les résultats de la caractérisation de chacune des silices obtenues dans les exemples 6.1, 6.2, 6.3, 7, 8.1 et 8.2 :

Tableau II

Silice	Ethoxylation		Perte de masse par ATG		
	% D	% D ^{vi}	< 200°C	entre 200 et 450°C	> 450°C
Ex 6.1	5,8	1,3	0,6	0,8	1,7
Ex 6.2	5,2	1,2	0,6	0,8	2,0
Ex 6.3	3,9	3,0	0,6	0,6	1,6
Ex 7	0,3	48,0	21,1	3,2	6,9
Ex 8.1	11,7	0,2	0,2	1,7	3,5
Ex 8.2	8,3	0,5	0,4	1,7	3,3

%D : pourcentage massique de motifs siloxyls D de formule (CH₃)₂SiO_{2/2};

%D^{vi} : pourcentage massique de motifs siloxyls D vinyliés de formule (CH₃)(vinyli)SiO_{2/2}.

Les résultats présentés dans le tableau II montrent qu'il est possible, par le procédé selon l'invention, de greffer à la surface de la silice un composé organosilane fonctionnalisé. L'éthoxylation montre pour chaque exemple que le

greffage est composé de groupements D vinylés (D^{Vi} de formule $(R^1)(vinyle)SiO_{2/2}$) à la surface.

Les exemples 6.1 à 6.3 et 8.1 et 8.2 selon l'invention, montrent qu'il est possible d'obtenir un greffage mixte avec un composé organosilane non fonctionnalisé et un composé organosilane fonctionnalisé, notamment vinylé à la surface de la silice, permettant ainsi de moduler le taux de groupements vinylés en surface, ce qui permet de moduler les propriétés des élastomères réticulables à chaud obtenus à partir de la silice selon l'invention. Ce greffage mixte présente les mêmes caractéristiques que pour les silices Ex 2 à Ex 4, à savoir une forte proportion de groupements D^{OH} et une faible proportion de groupements D « mobiles ».

L'ATG de la silice Ex 7 montre une perte de masse entre 200 et 450°C supérieure à celle obtenue habituellement avec les silices obtenues selon le procédé de l'invention, et le spectre RMN montre une forte proportion de groupements D^{Vi} « mobiles », ce qui indique que selon les conditions de l'exemple 7, le greffage obtenu pourrait comprendre une part de composé organosilane linéaire vinylé non greffé chimiquement.

Exemple 9 : compositions d'élastomères de silicones réticulables à chaud (EVC) à base de silice modifiée selon les exemples 2 à 5, 7, 8.1 à 8.2, ainsi que selon les exemples comparatifs 1 à 4

Les différentes compositions d'élastomères de silicones ont été formulées sur la base de la formulation suivante :

- 67,4% en poids de gomme de polydiméthylsiloxane (PDMS) vinylée (masse moléculaire en poids = 500 kg/mol et masse moléculaire en nombre = 200 kg/mol),
- 1,4% en poids d'une huile PDMS hydroxylée,
- 30,6% de silice modifiée ou non,
- 0,6% en poids de catalyseur : un peroxyde organique (le 2,5-diméthyl-2,(-di(tertibutylperoxy)hexane) empâté à 75% massique dans du silicagel.

Chaque composition a été préparée dans un mélangeur de type MEILI pendant 50 min. Le peroxyde a ensuite été ajouté à la composition à l'aide d'un mélangeur bicylindre, puis la composition a été réticulée sous pression pendant 10 min à 175°C.

Après 24h, ont été découpées des éprouvettes à l'emporte pièce correspondant à chaque composition (élastomère non recuit (NR)).

Un recuit pendant 4h à 200°C a également été appliqué à chacune des compositions puis des éprouvettes ont été découpées après 24h (élastomère recuit (R)).

Sur chaque éprouvette, des tests de traction ont été réalisés selon la norme ASTM D412. Ces tests permettent d'obtenir les propriétés à la rupture (comme la contrainte et l'élongation), mais également la mesure du module à 100%. D'autres tests, comme la résistance à la déchirure et la mesure de la dureté, ont été réalisés. Une évaluation visuelle de la transparence a également été effectuée. Elle a consisté à positionner une plaque de silicone à 15 cm d'un texte lisible et d'évaluer si le texte est facilement lisible ou non. la qualité est améliorée dans le sens suivant : (--), (-), (+) (++), avec (--) le moins bon résultat et (++) le meilleur résultat. Les résultats de ces tests et mesures (incluant les écarts-types notés E.T) sont présentés dans le tableau III ci-dessous.

Tableau III

Dureté	Résistance à la déchirure		Contrainte à la rupture		Elongation à la rupture		Module à 100 %		Transparence
	Sh A	N/mm	E.T.	Mpa	E.T.	%	Mpa	E.T.	
Ex 2 (NR)	45,3	20,3	1,0	8,0	0,1	655	0,8	0,0	+
Ex 2 (R)	55,9	21,4	1,3	10,5	1,4	554	1,2	0,0	
Ex 3 (NR)	56,4	16,9	0,1	6,3	0,8	477	1,5	0,1	-
Ex 3 (R)	62,0	16,3	0,5	5,3	0,5	284	2,4	0,1	
Ex 4 (NR)	52,4	17,4	0,3	8,9	0,4	661	1,0	0,0	-
Ex 4 (R)	62,6	18,3	0,6	8,5	1,0	419	1,8	0,0	
Ex 5 (NR)	52,0	12,8	0,1	4,7	0,3	490	1,1	0,0	-
Ex 5 (R)	56,6	14,6	0,2	5,3	0,4	420	1,5	0,0	
C-Ex 1 (NR)	42,4	19,8	0,5	6,9	0,4	619	0,7	0,0	+
C-Ex 1 (R)	53,9	22,2	1,4	10,7	0,8	598	1,1	0,0	
C-Ex 2 (NR)	46,4	18,1	2,4	5,4	0,3	541	0,9	0,0	-
C-Ex 2 (R)	53,2	18,4	0,2	5,8	0,2	453	1,2	0,0	
C-Ex 3 (NR)	71,6	22,9	0,6	9,2	1,2	513	1,5	0,0	
C-Ex 3 (R)	79	21,7	0,4	7,7	0,6	303	2,5	0,0	
C-Ex 4 (NR)	46,0	19,8	0,3	7,5	0,5	615	0,8	0,0	
C-Ex 4 (R)	54,1	22,6	1,1	11,4	0,3	612	1,1	0,0	
Ex 7 (NR)	82,9	20,6	0,8	3,7	0,1	67	-	-	--
Ex 7 (R)	85,0	21,1	2,4	3,7	0,1	69	-	-	
Ex 8.1 (NR)	49,1	21,3	0,9	9,5	0,4	572	1,1	0,0	+
Ex 8.1 (R)	54,3	21,8	1,5	9,3	0,7	472	1,4	0,0	
Ex 8.2 (NR)	59,0	19,9	0,6	9,7	0,6	417	1,9	0,0	++
Ex 8.2 (R)	63,0	19,2	0,3	9,8	0,5	381	2,2	0,0	

(NR) : élastomère non recuit après réticulation de 10 min à 170°C

(R) : élastomère recuit (recuison de 4 h à 200°C après réticulation de 10 min à 170°C)

E.T. : Ecart Type

Les résultats obtenus avec la silice de l'Ex 2 montrent que le traitement est efficace, dans la mesure où il réduit les interactions entre la silice et la matrice silicone. En effet, l'élastomère obtenu avec la silice brute C-Ex 3 présente une dureté Shore A et un module à 100 % beaucoup plus élevés que pour l'élastomère renforcé de silice de l'Ex 2. La contrainte à la rupture est relativement similaire pour les deux élastomères, mais le traitement permet d'obtenir une elongation à la rupture plus importante. Il est également important de noter que la dispersion de la silice brute C-Ex 3 est beaucoup plus longue que pour la silice modifiée ; il a fallu environ cinq fois plus de temps pour incorporer l'ensemble de la silice brute dans la gomme silicone. Le mélange silice/gomme est par ailleurs beaucoup plus dur et difficilement modelable avec la silice C-Ex 3 qu'avec la silice Ex 2. Le traitement au D₄ selon l'invention facilite donc l'incorporation de la silice et permet de réduire les interactions silice/gomme.

De plus, l'élastomère obtenu avec la silice Ex 2, présente des propriétés quasi-identiques à celles de l'élastomère renforcé de la silice C-Ex 4 qui est modifiée par pulvérisation de D₄ et traitement thermique (que ce soit en termes de propriétés mécaniques que de transparence de l'élastomère). Le procédé de la présente invention permet donc d'effectuer des traitements de charges aussi performants que ceux réalisés industriellement.

Les propriétés de l'élastomère renforcé de silice Ex 4 sont bonnes, mais légèrement différentes (de celles de l'élastomère renforcé de silice Ex 2 ou C-Ex 4). La silice est moins traitée, elle est donc plus renforçante, ce qui se traduit par un module à 100 % et une dureté plus élevés, une contrainte à la rupture similaire et une elongation à la rupture plus faible.

Les résultats obtenus avec la silice selon les exemples 3 et 5 (Ex 3 et Ex 5) sont moins bons, car la silice est mal dispersée. Dans le premier cas, cela s'explique par un greffage trop faible, la silice est encore trop hydrophile pour être finement divisée après l'étape de séchage. Dans le second cas, cela s'explique par un greffage trop important qui semble nuire à la dispersion.

Les élastomères renforcés des silices C-Ex 1 et C-Ex 2 ont des propriétés totalement différentes. En effet il est à noter que la silice C-Ex 2 se disperse très

mal ce qui diminue drastiquement les propriétés mécaniques. Ceci s'explique par un taux de greffage trop important à la surface de la silice C-Ex 2.

Les silices obtenues selon le procédé de l'invention peuvent rivaliser avec les silices industrielles comme la silice C-Ex 4. Mais un autre avantage de cette invention (en plus du fait qu'elle soit réalisée en milieu neutre) est qu'il est de plus possible d'introduire des groupements vinylés en plus de groupements D à la surface.

L'ajout de groupements vinylés à la surface (Ex 8.1 et Ex 8.2) permet de moduler les propriétés des silicones à taux de silice constant. Ainsi, pour une même concentration de silice, une augmentation du taux de vinyle augmente la dureté plus particulièrement pour les mélanges non-recuits, ainsi que σ et le module à 100%. Un autre effet de la présence de ces groupements vinylés est que plus le nombre de groupements vinylés à la surface augmente, plus l'écart entre les propriétés de l'élastomère avant et après recuit diminue. Par exemple, avec la silice Ex 8.2, les propriétés après réticulation sont très proches de celles obtenues après recuit. Pour ces élastomères renforcés de silice au greffage mixte, la contrainte à la rupture reste semblable, mais l'élongation à la rupture diminue du fait d'une réticulation accrue du réseau élastomérique due à l'apport de groupements vinyles à la surface de la silice.

La transparence des élastomères de silicone est également améliorée, notamment lorsque la silice possède un greffage mixte de composé organosilane non fonctionnalisé et de composé organosilane vinylé (silice Ex 8.2). Il semblerait que ce soit la présence des groupements vinyles chimiquement liés à la surface (comme le permet l'invention) qui permette d'améliorer la transparence.

La silice Ex 7 se disperse très mal du fait de son fort taux de greffage (comme pour les silices Ex 5 et C-Ex 2). Cela explique les faibles propriétés mécaniques de l'élastomère renforcé par la silice issue de l'exemple 7.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une silice greffée par au moins un composé organosilicié choisi parmi le groupe constitué par :

- un cyclosiloxane,
- un composé bi-silanol de formule $R_2Si(OH)_2$, les groupements R, identiques ou différents, représentant un groupement alkyle en C_1 - C_{10} , de préférence en C_1 - C_3 , avantageusement un méthyle, un groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle,

- un polyorganosiloxane de formule (I) suivante :



- formule dans laquelle :

- les groupements R', identiques ou différents, représentent un groupement alkyle en C_1 - C_{10} , de préférence en C_1 - C_3 , avantageusement un méthyle, un groupement alcényle, de préférence vinyle, un groupement aryle, de préférence phényle ou un groupement -OH,
- et le symbole a est un nombre entier compris entre 1 et 30 et de préférence entre 3 et 30,

- et leurs mélanges ;

ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on prépare un mélange aqueux de pH compris entre 6 et 11, de préférence entre 6,5 et 9,5 et encore plus préférentiellement de 7 environ, par ajout dans un milieu aqueux d'une silice et éventuellement d'une base,
- b) on ajoute au mélange ledit composé organosilicié,
- c) le mélange est chauffé, de préférence à reflux, pendant une durée supérieure ou égale à 1 heure, de préférence supérieure ou égale à 20 heures, et à une température comprise entre 50°C et 100°C, de préférence comprise entre 70°C et 100°C, et
- d) la silice greffée est séparée du mélange.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant une étape supplémentaire a') effectuée entre les étapes a) et b) qui consiste à ajouter au mélange :

- un solvant miscible à l'eau et compatible avec ledit composé organosilicié de manière à faciliter la mise en contact entre le composé organosilicié et la silice, de préférence choisi parmi le groupe constitué par: l'éthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, la méthyléthylcétone, et leurs mélanges, et/ou
- un sel, de préférence choisi dans le groupe constitué par les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, de pyridinium et leurs mélanges.

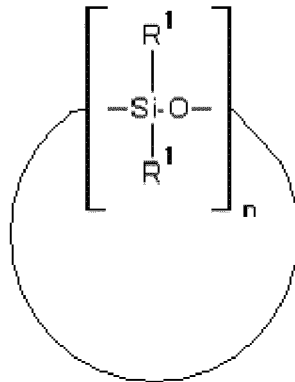
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une étape supplémentaire c') effectuée entre les étapes c) et d) qui consiste à ajouter au mélange un solvant non miscible à l'eau.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on effectue après l'étape d) les étapes suivantes :

- e) on sèche la silice greffée issue de l'étape d), et
- f) on broie la silice greffée.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la silice est une silice pyrogénée.

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le cyclosiloxane a la formule (II) suivante :



(II)

avec :

- n = 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 ; et :

- 5 - lorsque le cyclosiloxane est un cyclosiloxane non fonctionnalisé, les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_{12} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5 - C_{10} , éventuellement substitué, un radical aryle en C_6 - C_{18} éventuellement substitué ou un radical aralkyle, éventuellement substitué, et
- 10 - lorsque le cyclosiloxane est un cyclosiloxane fonctionnalisé, au moins l'un des symboles R^1 représente un radical alcényle, de préférence en C_2 - C_4 et encore plus préférentiellement un radical vinyle.

15

7. Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 et 6 caractérisé en ce que le cyclosiloxane est choisi parmi le groupe constitué par l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le tétraméthyltétravinylcyclotétrasiloxane et leur mélange.

20

8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange de composés organosiliciés comprend :
- au moins un cyclosiloxane non fonctionnalisé de formule (II) tel que définie selon la revendication 6, et
 - au moins un cyclosiloxane fonctionnalisé de formule (II) telle que définie selon la revendication 6.

25

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le % poids du ratio sel /silice est compris entre 0,1 et 10%, de préférence entre 0,5 et 5%.

5 10. Silice greffée par au moins un composé organosilicié susceptible d'être obtenue par un procédé tel que décrit selon l'une quelconque des revendications précédentes.

10 11. Silice greffée selon la revendication 10 caractérisée par la présence en surface de fonctions Si-O-G avec G étant un greffon siloxane comprenant :

- i) au moins deux motifs siloxyl D de formule $(R^1)_2SiO_{2/2}$,
- ii) et au un motif siloxyl terminal D^{OH} de formule $(R^1)_2(OH)SiO_{1/2}$,
formules dans lesquelles les symboles R^1 , identiques ou différents,
représentent un radical alkyle en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifié,
15 éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10} ,
éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18} éventuellement
substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical
alcényle, de préférence en C_2-C_4 .

20 12. Silice greffée selon la revendication 11 caractérisée en ce que le greffon siloxane G comprend entre 2 et 31 motifs siloxyl D et au moins un motif siloxyl terminal D^{OH} .

25 13. Silice greffée selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 caractérisée par la présence en surface de fonctions Si-O-G avec G étant un greffon siloxane comprenant :

- i) 3 motifs siloxyl D de formule $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ et 1 motif siloxyl terminal D^{OH} de formule $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$, ou
- ii) 3 motifs siloxyl D^{Vi} de formule $(CH_3)(CH_2=CH_2-)SiO_{2/2}$ et 1 motif
30 siloxyl terminal D^{OH} de formule $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$.

14. Silice greffée selon l'une quelconque des revendications 10 à 13 caractérisée par :

- i) analyse thermo-gravimétrique (ATG) avec une élévation de température de 50°C par minute et mesurée entre 200°C et 450°C, d'une perte de masse supérieure ou égale à 0,55%, de préférence comprise entre 0,55 et 3%,
- 5 ii) analyse thermo-gravimétrique (ATG) avec une élévation de température de 50°C par minute et mesurée à une température supérieure à 450°C, d'une perte de masse réalisée supérieure à 1,1%, et
- 10 iii) la présence d'un pic entre -5 et -15 ppm dans un spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire de l'élément chimique ²⁹Si à l'état solide.
- 15 15. Composition de silicone réticulable en élastomère comprenant au moins une silice greffée telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 14.
- 20 16. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la teneur en poids de silice greffée par rapport au poids total de la composition est comprise entre 0,1 et 80% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids.
- 25 17. Elastomère de silicone obtenu par réticulation d'une composition telle que définie selon la revendication 15 ou 16.
- 30 18. Article comprenant un élastomère de silicone tel que défini selon la revendication précédente.
19. Composition de dentifrice comprenant une silice greffée telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 14.
20. Composition antimousse comprenant une silice greffée telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/36 C08K9/06 C09C1/30
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)
C08K C09C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 10 2007 024094 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 27 November 2008 (2008-11-27) paragraphs [0005] - [0010], [0017], [0021] - [0024], [0026], [0032] - [0037], [0040], [0044] - [0051], [0061], [0062], [0083]; claims 1,14,18,19,26	10-18 1-9,19, 20
X A	----- EP 1 559 744 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 3 August 2005 (2005-08-03) cited in the application paragraphs [0001], [0002], [0019], [0050] - [0057], [0069]; examples 2,6 ----- -/-	10,11, 15-18 1-9, 12-14, 19,20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2012

Date of mailing of the international search report

25/10/2012

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

Werner, Håkan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066021

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 900 829 A1 (DOW CORNING [US]) 10 March 1999 (1999-03-10) cited in the application	10-18
A	paragraphs [0001], [0009], [0015], [0019] - [0021] -----	1-9, 19, 20
A	EP 0 125 418 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 21 November 1984 (1984-11-21) page 2; example 1 page 3, paragraph 3 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007024094 A1	27-11-2008	CN 101679772 A	24-03-2010
		DE 102007024094 A1	27-11-2008
		EP 2147057 A1	27-01-2010
		JP 2010527883 A	19-08-2010
		KR 20100022013 A	26-02-2010
		TW 200909353 A	01-03-2009
		US 2010152349 A1	17-06-2010
		WO 2008141932 A1	27-11-2008

EP 1559744 A1	03-08-2005	BR PI0507257 A	26-06-2007
		CA 2561469 A1	18-08-2005
		CN 1922257 A	28-02-2007
		EP 1559744 A1	03-08-2005
		JP 4842840 B2	21-12-2011
		JP 2007519793 A	19-07-2007
		KR 20060127943 A	13-12-2006
		TW I312357 B	21-07-2009
		US 2007276078 A1	29-11-2007
		US 2010168276 A1	01-07-2010
		WO 2005075551 A1	18-08-2005

EP 0900829 A1	10-03-1999	DE 69802483 D1	20-12-2001
		DE 69802483 T2	27-06-2002
		EP 0900829 A1	10-03-1999
		JP 4188462 B2	26-11-2008
		JP 11157825 A	15-06-1999
		US 5908660 A	01-06-1999

EP 0125418 A1	21-11-1984	DE 3309272 A1	20-09-1984
		EP 0125418 A1	21-11-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/066021

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/36 C08K9/06 C09C1/30 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) C08K C09C		
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, CHEM ABS Data, 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
X A	DE 10 2007 024094 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 27 novembre 2008 (2008-11-27) alinéas [0005] - [0010], [0017], [0021] - [0024], [0026], [0032] - [0037], [0040], [0044] - [0051], [0061], [0062], [0083]; revendications 1,14,18,19,26 -----	10-18 1-9,19, 20
X A	EP 1 559 744 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 3 août 2005 (2005-08-03) cité dans la demande alinéas [0001], [0002], [0019], [0050] - [0057], [0069]; exemples 2,6 ----- -/--	10,11, 15-18 1-9, 12-14, 19,20
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 11 octobre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/10/2012
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 Werner, Håkan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 900 829 A1 (DOW CORNING [US]) 10 mars 1999 (1999-03-10) cité dans la demande	10-18
A	alinéas [0001], [0009], [0015], [0019] - [0021] -----	1-9, 19, 20
A	EP 0 125 418 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 21 novembre 1984 (1984-11-21) page 2; exemple 1 page 3, alinéa 3 -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/066021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102007024094 A1	27-11-2008	CN 101679772 A	24-03-2010
		DE 102007024094 A1	27-11-2008
		EP 2147057 A1	27-01-2010
		JP 2010527883 A	19-08-2010
		KR 20100022013 A	26-02-2010
		TW 200909353 A	01-03-2009
		US 2010152349 A1	17-06-2010
		WO 2008141932 A1	27-11-2008

EP 1559744 A1	03-08-2005	BR PI0507257 A	26-06-2007
		CA 2561469 A1	18-08-2005
		CN 1922257 A	28-02-2007
		EP 1559744 A1	03-08-2005
		JP 4842840 B2	21-12-2011
		JP 2007519793 A	19-07-2007
		KR 20060127943 A	13-12-2006
		TW I312357 B	21-07-2009
		US 2007276078 A1	29-11-2007
		US 2010168276 A1	01-07-2010
		WO 2005075551 A1	18-08-2005

EP 0900829 A1	10-03-1999	DE 69802483 D1	20-12-2001
		DE 69802483 T2	27-06-2002
		EP 0900829 A1	10-03-1999
		JP 4188462 B2	26-11-2008
		JP 11157825 A	15-06-1999
		US 5908660 A	01-06-1999

EP 0125418 A1	21-11-1984	DE 3309272 A1	20-09-1984
		EP 0125418 A1	21-11-1984
