



NUMERO DE PUBLICATION : 1003366A3

NUMERO DE DEPOT : 8900940

Classif. Internat.: C08K C08L C09D

Date de délivrance : 10 Mars 1992

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Septembre 1989 à 11h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.
Lichtstrasse 35, 4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)s par : WYMANN Gérard, SANDOZ A.G., Département des Brevets
et Marques - CH 4002 Bale SUISSE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : NOUVELLES COMPOSITIONS POLYMERES.

Priorité(s) 08.09.88 DE DEA 3830495

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 10 Mars 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

YVES L
L'ÉTAT

Nouvelles compositions polymères

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions polymères réticulables ayant une stabilité au stockage améliorée, qui peuvent être utilisées comme mastics dans l'industrie du bâtiment.

Les polysulfures liquides (thioplastes) et des polymères comparables sont connus depuis longtemps comme matières premières pour les mastics dits "élastiques". Ils peuvent être réticulés avec des agents d'oxydation, les groupes mercapto terminaux se transformant en ponts disulfure de la molécule du polysulfure élastique. La réticulation peut également être effectuée par auto-oxydation, par exemple avec l'oxygène de l'air. Cela peut cependant nuire à la stabilité au stockage des mastics, étant donné qu'une pellicule élastique de plus en plus épaisse se forme sur la surface du produit, ce qui finalement le rend inutilisable. On a cherché à maîtriser cette réticulation à l'aide de retardateurs de durcissement tels que l'acide stéarique; bien qu'on obtienne une certaine amélioration, la stabilité au stockage de ces mastics demeure toutefois encore insuffisante. En poursuivant ses recherches dans ce domaine, la Demanderesse a maintenant trouvé de nouvelles compositions polymères réticulables ayant une stabilité au stockage améliorée.

L'invention concerne donc une composition polymère réticulable comprenant

- i) un polymère réticulable ayant au moins un groupe mercapto (désigné ci-après le composant i); et
- ii) un acide hydroxy-carboxylique aromatique (désigné ci-après le composant ii).

Le composant i) est présent de préférence en une quantité comprise entre 3 et 99,9 parties en poids, plus préférablement entre 15 et 50 parties en poids, spécialement entre 30 et 40 parties en poids, pour 100 parties en poids de la composition.

Les composés polymères préférés qui peuvent être utilisés comme composants i) sont les composés polymères bi- et/ou trifonctionnels ayant des groupes mercapto, spécialement les polyéthers, les polymères hydrocarbonés, les polysulfure-polythiols, les poly-alkylène-sulfures ou les polyuréthanes ou leurs mélanges. Le composé polymère est plus préférablement un polysulfure en particulier un polysulfure liquide.

Ces polymères ont un poids moléculaire supérieur à 1000 et sont définis dans Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4^{me} édition, volume 14 (1977), dont le contenu est incorporé à la présente demande à titre de référence.

Les composants i) sont disponibles sur le marché, par exemple sous la marque Thiokol LP (Thiokol Chem. Corp., Trenton/N.J., USA) et Thioplast G (VEB-Chemiewerk, Greiz-Dörlau).

On a trouvé que les acides hydroxy-carboxyliques aromatiques exercent un effet nettement amélioré par rapport aux composés connus, en particulier comme retardateurs de durcissement pour la réticulation oxydante, et confèrent ainsi au composant i) une stabilité au stockage satisfaisante, sans avoir un effet néfaste sur le temps de réticulation après addition des agents d'oxydation.

L'invention concerne également l'utilisation des acides hydroxy-carboxyliques aromatiques comme retardateurs de durcissement des compositions polymères réticulables utilisées comme produits de scellement, adhésifs, enduits, produits à couler et mastics.

Le composant ii) est de préférence un acide hydroxybenzoïque, plus préférablement l'acide 2-hydroxybenzoïque.

Le composant ii) est de préférence présent en une quantité comprise entre 0,1 et 10 parties en

poids, plus préférablement entre 0,5 et 5 parties en poids, pour 100 parties en poids du composant i).

Outre le composant ii), on peut également utiliser l'acide carboxylique aromatique correspondant, par exemple l'acide benzoïque. Dans ce cas, la quantité d'acide carboxylique aromatique présent est comprise de préférence entre 0,1 et 10 parties en poids, plus préférablement entre 0,5 et 5 parties en poids, pour 100 parties en poids du composant i), le rapport pondéral de l'acide hydroxycarboxylique aromatique à l'acide carboxylique aromatique étant compris de préférence entre 2:1 et 1:2, plus préférablement d'environ 1:1.

Les compositions de l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs autres composants [désignés ci-après le composant iii)], choisis parmi les suivants:

- les plastifiants (tels que les chloroparaffines et le phtalate de benzyle et de butyle),
- des charges actives et inactives (comme le noir de carbone, les acides siliciques pyrogénés et le carbonate de calcium),
- des pigments (comme le bioxyde de titane et le noir de fumée) et
- d'autres additifs connus tels que ceux définis dans Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4^{ème} édition, volume 14 (1977), pages 261 à 265, dont le contenu est incorporé à la présente demande à titre de référence.

Les compositions de l'invention contiennent de préférence de 45 à 70% de composant iii).

Les compositions de l'invention sont normalement exemptes de solvants tels que l'eau et/ou les solvants organiques.

Pour préparer les compositions de l'invention, on ajoute le composant ii) (éventuellement sous

forme d'une solution avec un plastifiant) au polymère liquide avant l'addition du composant iii), et on mélange les autres composants avec le polymère "stabilisé" dans l'ordre habituel à une température élevée, de préférence à une température comprise entre 50 et 60°C.

Selon un aspect préféré de l'invention, l'acide hydroxybenzoïque est mélangé avec un plastifiant, par exemple le phtalate de benzyle et de butyle, pour former une solution contenant de préférence de 1 à 10% d'acide hydroxybenzoïque. Cette solution est incorporée au polymère liquide avant les composants solides.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisés dans l'industrie du bâtiment comme produits de scellement, adhésifs, enduits, produits à couler et mastics. Dans ce but, peu avant l'utilisation, on les mélange selon les méthodes connues avec des agents de durcissement, c'est-à-dire des agents d'oxydation pour 2 composants, tels que les pâtes de bioxyde de plomb ou de bioxyde de manganèse, et la réticulation se produit au bout de 2 à 3 jours. Avant l'addition de ces agents de durcissement, les compositions de l'invention demeurent cependant stables au stockage pendant des mois à la température ambiante, ce qui peut être vérifié en exposant artificiellement la composition à une température de 70°C et en observant le temps nécessaire à la formation d'une pellicule indésirable. A cette température, la formation de la pellicule indésirable ne se produit qu'au bout de quelques jours, ce qui est en corrélation avec la stabilité au stockage observée dans la pratique.

Comme agents de durcissement, on peut utiliser les pâtes de bioxyde de plomb ou de bioxyde de manganèse, l'oxyde de zinc et les peroxydes organiques ou minéraux.

Ces agents de durcissement peuvent également

être utilisés sous forme de compositions durcissantes exemptes de solvants, comprenant l'agent de durcissement et un ou plusieurs composés choisis parmi les charges, les plastifiants et d'autres polymères tels que les résines époxy et les catalyseurs pour accélérer le durcissement. Une telle composition comprend par exemple

- i) l'oxyde de zinc, le bioxyde de plomb ou le bioxyde de manganèse,
- ii) un plastifiant et
- iii) un accélérateur de durcissement (par exemple le disulfure de tétraméthylthiurame).

Une composition durcissante préférée comprend, pour 100 parties en poids de la composition durcissante,

- i) de 2 à 50 parties en poids d'oxyde de zinc, de bioxyde de plomb ou de bioxyde de manganèse;
- ii) de 10 à 60 parties de plastifiant (par exemple le phtalate de benzyle et de butyle, une chloroparaffine) et
- iii) de 1 à 10 parties d'un accélérateur de durcissement (par exemple le disulfure de tétraméthylthiurame).

On mélange de préférence de 5 à 20 parties en poids, plus préférablement de 6 à 10 parties en poids d'un agent de durcissement ou de composition durcissante tels que définis plus haut, avec 100 parties en poids d'une composition selon l'invention.

Pour 100 parties du composant i), on ajoute de 1 à 60 parties d'oxyde de zinc, de 4 à 9 parties de bioxyde de plomb ou de 7 à 11 parties de bioxyde de manganèse, afin que la réticulation se produise en 2 à 3 jours.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans

ces exemples les parties s'entendent en poids et les températures sont données en degrés Celsius.

EXEMPLES 1 A 10

On effectue la préparation de la composition en mélangeant les composants dans un mélangeur sous vide et dans l'ordre indiqué. On utilise l'acide 2-hydroxybenzoïque en solution dans du phtalate de benzyle et de butyle uniquement aux exemples 5 à 10. Dans la mesure du possible, il faut veiller à ce que la température de mélange ne dépasse pas 60°. Les compositions sont indiquées sur les tableaux 1 et 2 ci-après.

Tableau 1

Exemples	1	2	3	4
Polysulfure ("Thiokol R" LP 32)	44	44	44	-
Polyétherpolyol avec des groupes mercapto terminaux (viscosité d'environ 60 000 mPa. sec., teneur en SH d'environ 2%)	-	-	-	44
Acide 2-hydroxybenzoïque	0,05	0,2	1,0	0,05
Carbonate de calcium	24	24	24	24
Bioxyde de titane	20	20	20	20
Fleurs de soufre	0,05	0,05	0,05	0,05
Chloroparaffine	11,90	11,75	10,95	11,90
	100	100	100	100

Exemples	<u>Exemple 2</u>					
	5	6	7	8	9	10
Polysulfure						
("Thiokol R" LP32)	30	30	30	-	31	20
" LP 3					3	
" LP2						10
Polyéther-polyol 1)	-	-	-	30	-	-
Acide 2-hydroxy- benzoïque	0,3	0,2	1,0	0,05	0,2	0,2
Phtalate de benzyle et de butyle	14	14	14	14	15	14
Alcool benzylique	-	-	-	-	2	-
Acide benzoïque	0,25	-	-	-	-	-
Noir d'oxyde de fer	6	-	-	-	-	-
Carbonate de calcium	45,45	22	22	22	46,8	23
Bioxyde de titane	-	20	20	20	-	20
Noir de fumée	-	1	1	1	2	-
Acide silicique pyrogéné	-	1	1	1	-	1
Fleurs de soufre	-	0,05	0,05	0,05	-	0,75
Chloroparaffine	-	11,75	10,95	11,90	-	11,75
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) est le même polyéther-polyol que celui du tableau 1.

Lorsque dans les exemples 1 à 4, on ajoute en plus 1 partie de noir de fumée, on obtient des compositions pour mastic de couleur grise (exemples 6-8) et lorsque dans les exemples 5 et 9 on supprime le bioxyde de titane, on obtient des compositions pour mastic noires.

Dans les exemples 5 à 10, l'addition de

phtalate de benzyle et de butyle rend la composition pour mastic plus malléable, et par addition d'1 partie d'acide silicique pyrogéné, on obtient des valeurs de contrainte de traction légèrement inférieures, les autres propriétés demeurant inchangées (voir exemples 6-8 et 10).

Exemple d'application A

On mélange 100 parties de la composition de l'exemple 7 avec 6 parties d'une composition durcissante comprenant

49,0% de bioxyde de manganèse,

2,4% de disulfure de tétraméthylthiurame et

48,6% de phtalate de benzyle et de butyle

ce qui donne un mastic de couleur grise ayant une bonne stabilité et qui se solidifie à 35° en l'espace de 3 heures et a un temps de réticulation de 1 jour.

Exemple d'application B

On mélange 100 parties de la composition de l'exemple 9 avec 8 parties d'une composition durcissante comprenant

40% de bioxyde de plomb

3% de sulfure de tétraméthylthiurame et

57% de phtalate de benzyle et de butyle

On obtient une masse noire ayant un allongement à la rupture de 200% après réticulation.

Exemple d'application C

On mélange 100 parties de la composition de l'exemple 10 avec 14 parties d'une composition durcissante comprenant

38% d'oxyde de zinc

2% de N,N-diphénylguanidine.

6% de disulfure de tétraméthylthiurame

2% d'acide silicique pyrogéné et

52% de chloroparaffine

On obtient un mastic blanc ayant une bonne

005009 80

9

stabilité avec un temps de réticulation de 3 jours à la température ambiante.

REVENDEICATIONS

1. Une composition polymère réticulable, caractérisée en ce qu'elle comprend

- i) un polymère réticulable ayant au moins un groupe mercapto et
- ii) un acide hydroxy-carboxylique aromatique.

2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant i) est un polysulfure.

3. Une composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polysulfure est un polysulfure liquide.

4. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composant i) est présent en une quantité comprise entre 3 et 99,9 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition.

5. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé polymère utilisé comme composant i) est un composé polymère bi et/ou trifonctionnel ayant des groupes mercapto, choisi parmi les polyéthers, les polymères hydrocarbonés, les polysulfure-polythiols, les polyalkylène-sulfures et les polyuréthanes et leurs mélanges.

6. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composant ii) est un acide hydroxybenzoïque.

7. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composant ii) est l'acide 2-hydroxybenzoïque.

8. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composant ii) est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 10 parties en poids pour 100 parties en

poids de composant i).

9. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le composant ii) comprend également un acide carboxylique aromatique.

10. Une composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'acide carboxylique aromatique est l'acide benzoïque.

11. Une composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que la quantité d'acide carboxylique aromatique présent est comprise entre 0,1 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids de composant i).

12. Une composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que le rapport pondéral de l'acide hydroxy-carboxylique aromatique à l'acide carboxylique aromatique est compris entre 2:1 et 1:2.

13. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs autres composants iii) choisis parmi les plastifiants, les charges actives et inactives et les pigments.

14. Une composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que la quantité de composant iii) est comprise entre 45 et 70%.

15. L'utilisation des acides hydroxy-carboxyliques aromatiques, comme retardateurs de durcissement des compositions polymères réticulables utilisées comme produits de scellement, adhésifs, enduits, produits à couler et mastics.

16. L'utilisation de l'acide 2-hydroxy-benzoïque comme retardateur de durcissement des compositions polymères réticulables utilisées comme produits de scellement, adhésifs, enduits, produits à couler et

mastics.

17. Une masse réticulable à base d'un composé polymère contenant au moins un groupe mercapto, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 et un agent d'oxydation organique et/ou minéral.

18. L'utilisation des masses réticulables selon la revendication 17, comme produits de scellement, adhésifs, enduits, produits à couler et mastics dans l'industrie du bâtiment.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900940
BO 1852

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 194 361 (RÜTGERSWERKE AG) * Page 3, lignes 65-67; revendications *	1-18	C 08 K 5/09 C 08 L 81/04 C 09 D 5/34
Y	EP-A-0 060 669 (FOSROC INTERNATIONAL) * Le document en entier *	1-18	
A	FR-A-1 232 466 (RHONE-POULENC) * Page 2, colonne de droite, exemple 3 *	1	
A	DE-A-2 623 088 (RIEDEL-DE HAEN) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 K C 08 L C 09 D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
07-12-1990		LENSSEN H.W.M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900940
B0 1852

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/12/90

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0194361	17-09-86	DE-A- 3509175 DE-A- 3561888 US-A- 4689395	18-09-86 21-04-88 25-08-87
EP-A- 0060669	22-09-82	JP-A- 58017186	01-02-83
FR-A- 1232466		Aucun	
DE-A- 2623088	24-11-77	Aucun	



OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PROCES-VERBAL DE DEPOT
D'UNE DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Nr : 08900946

Aujourd'hui, le -1 -9- 1989 en dehors des heures d'ouverture du bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE a reçu un envoi postal contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à Nouvelles compositions polymères

introduite par WYMANN Gérard

agissant pour SANDOZ S.A.

Lichtstrasse 35

CH-4002 Bâle

SUISSE

en tant que mandataire agréé ~~parcoat / établissement effectif du demandeur~~

La réception de la demande de brevet susmentionnée a été actée ce jour, à 11h15 heures.

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, paragraphe 1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,

M.A. CONOTTE
Sous-chef de bureau

Bruxelles, le

-1 -9- 1989