

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.12.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PRUD'HOMME CHRISTIAN et PUSINERI CHRISTIAN.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire :

⑤4 SYSTEME ORGANOSILICIQUE A ACTION ANTITARTRE DANS LES MILIEUX AQUEUX.

⑤7 Système organosilicique à action antitartre caractérisé en ce qu'il comprend:

- un ingrédient (A) consistant dans une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et
- un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant dans une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A),
- avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

FR 2 757 501 - A1



SYSTEME ORGANOSILICIQUE A ACTION ANTITARTRE DANS LES MILIEUX AQUEUX

La présente invention concerne un système organosilicique comportant une
5 composition polyorganosiloxane durcissable en un élastomère et une matière active
antitartre. Elle concerne encore un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de
tartre dans des appareils en contact avec un milieu aqueux, à l'aide dudit système
organosilicique.

Dans le présent mémoire, par l'expression "appareils en contact avec un milieu
10 aqueux", on entend définir des appareils comportant une ou plusieurs canalisations
faites en métal ou en matière plastique, dans lesquelles circule ou séjourne un milieu
aqueux froid ou chaud. Comme appareils répondant à cette définition, on citera par
exemple : des dispositifs industriels de distribution d'eau potable ou non, froide ou
chaude ; des appareils échangeurs de chaleur ; des chaudières industrielles
15 génératrices de vapeur d'eau ; des unités de dessalement d'eau de mer ; et d'autres
dispositifs industriels comprenant un milieu aqueux renfermant typiquement des cations
alcalino-terreux.

Dans le présent mémoire, par l'expression "tartre", on entend définit des dépôts à
20 base essentiellement de carbonate de calcium CaCO_3 qui forment des accumulations
solides en divers endroits des surfaces en métal ou en matière plastique en contact
avec l'eau, et qui sont de nature à diminuer les performances de tel ou tel appareil et à
conduire à un vieillissement prématuré de certaines pièces, diminuant ainsi la durée de
vie de l'appareil.

Pour lutter contre le phénomène de l'entartrage, divers produits chimiques
25 antitartre ont été mis en oeuvre, parmi lesquels on peut citer :

- les sels de sodium d'acide éthylènediamine-tétracétique ou d'acide nitrilotriacétique
(cf. Encyclopédie KIRK-OTHMER, 3ème édition de 1984, volume 2, pages 377 -
381) ;
- des polymères polaires solubles comme : des polymères dérivés d'acide acrylique
30 ou méthacrylique ou de leurs esters (cf. Encyclopédie KIRK-OTHMER précitée) ; des
copolymères dérivés d'acide maléique et d'acide allylsulfonique
(cf. FR-A-2 556 334) ;
- des esters phosphoriques, des polyphosphates de métaux alcalins, des esters
d'acide phosphonique (cf. Encyclopédie KIRK-OTHMER précitée, FR-A-2 262 129) ;
- 35 - des associations d'un polyphosphate de métal alcalin avec un gluconate de métal
alcalin (cf. FR-A-2 040 370) ;
- des associations d'acide orthophosphorique avec un sel de zinc
(cf. FR-A-2 155 153) ;

- un acide polyépoxy succinique (cf. US-A-5 062 962).

Le but essentiel de la présente invention est de proposer, et il s'agit là du premier objet de l'invention, un système non encore décrit jusqu'ici :

- dans lequel la matière active antitartre est dispersée au sein d'une matrice silicone appropriée, 5
- système qui, lorsqu'il est utilisé notamment pour la mise en oeuvre, et il s'agit là du second objet de l'invention, d'un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils en contact avec un milieu aqueux, permet de relarguer (libérer) une quantité contrôlée et adaptée de matière active antitartre en vue de 10 remédier aux différents inconvénients énumérés précédemment à propos de la définition de l'expression "tartre".

Ainsi, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne un système organosilicique à action antitartre caractérisé en ce qu'il comprend :

- ★ un ingrédient (A) consistant dans une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une 15 température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et
- ★ un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant dans une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire 20 hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A),
- ★ avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

Dans le présent mémoire, par l'expression "osmotiquement actif", on entend définir 25 un ingrédient (B), pouvant être la matière active antitartre (B1) elle-même, qui est capable de créer de la pression osmotique au moment de la solubilisation dans l'eau des particules élémentaires de l'ingrédient (B) hydrophile, pour induire la formation de microcraquelures au sein de l'élastomère silicone par lesquelles la matière active pourra être éluee. Si l'hydrophilie de la matière active antitartre (B1) n'est pas suffisante pour 30 induire la formation des microcraquelures, et c'est le cas en général lorsque la matière active n'est pas hygroscopique dans les conditions de l'application au cours de laquelle elle est libérée, on pourra lui adjoindre un agent auxiliaire (B2) présentant l'hydrophilie nécessaire qui créera la pression osmotique induisant la formation des microcraquelures.

35 La présente invention, prise dans son premier objet, concerne plus particulièrement un système organosilicique à action antitartre comportant de 5 à 50 % en poids et, de préférence, de 10 à 35 % en poids de matière active (B1) et

éventuellement d'agent auxiliaire (B2) par rapport au poids de l'ensemble (A) + (B1) + éventuellement (B2).

Lorsque l'on utilise un agent auxiliaire (B2), le rapport en poids de la matière active (B1) sur l'agent auxiliaire (B2) peut varier de 0,1 à 10 et, de préférence, de 0,2 à 5.

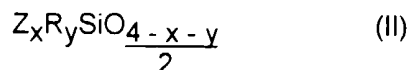
5 Les compositions polyorganosiloxanes durcissables (A) utilisables dans le cadre de la présente invention, présentées en un seul ou en plusieurs emballage(s) (mono- ou multicomposants), renferment un constituant principal formé d'un ou plusieurs polyorganosiloxane(s), un catalyseur approprié et éventuellement un ou plusieurs composés pris dans le groupe formé par notamment : les charges renforçantes ou semi-
10 renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie des compositions durcissables, les agents de réticulation, les agents d'adhérence, les agents plastifiants, les agents inhibiteurs du catalyseur et les agents de coloration.

Les polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions (A) selon l'invention, peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés, et comporter des radicaux
15 hydrocarbonés et/ou des groupements réactifs comme par exemple des groupes hydroxyles, des groupements hydrolysables, des groupements alkényles et des atomes d'hydrogène. A noter que les compositions polyorganosiloxanes sont amplement décrites dans la littérature et notamment dans l'ouvrage de Walter NOLL : "Chemistry
and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ème édition, pages 386 à 409.

20 Plus précisément les polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions (A) selon l'invention, sont constitués de motifs siloxyles de formule générale :



25 et/ou de motifs siloxyles de formule :



formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

- 30 - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :
- ★ un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes de chlore et/ou de fluor,
 - ★ des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
 - 35 ★ des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
 - ★ des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone ;

- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement alkényle en C₂-C₆, un groupement hydroxyle, un atome hydrolysable, un groupement hydrolysable ;
- n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- 5 - x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- y = un nombre entier égal à 0, 1, ou 2 ;
- la somme x + y est comprise entre 1 et 3.

A titre illustratif, on peut citer parmi les radicaux organiques R, directement liés aux atomes de silicium : les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ;
 10 isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ; α -chloroéthyle ;
 α,β -dichloroéthyle ; fluorométhyle ; difluorométhyle ; α,β -difluoroéthyle ; trifluoro-3,3,3
 propyle ; trifluoro cyclopropyle ; trifluoro-4,4,4 butyle ; hexafluoro-3,3,4,4,5,5 pentyle ;
 β -cyanoéthyle ; γ -cyanopropyle ; phényle : p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-
 3,5 phényle ; trichlorophényle ; tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-tolyle ; α,α,α -
 15 trifluorotolyle ; xylyles comme diméthyl-2,3 phényle, diméthyl-3,4 phényle.

Préférentiellement, les radicaux organiques R liés aux atomes de silicium sont des radicaux méthyle, phényle, ces radicaux pouvant être éventuellement halogénés ou bien encore des radicaux cyanoalkyle.

Les symboles Z peuvent être des atomes d'hydrogène, des atomes hydrolysables
 20 tels que des atomes d'halogène, en particulier des atomes de chlore, des groupements
 vinyles, hydroxyles ou des groupements hydrolysables tels que par exemple : amino,
 amido, aminoxy, oxime, alkoxy, alkényloxy, acyloxy.

La nature du polyorganosiloxane et donc les rapports entre les motifs siloxyles (I)
 et (II) et la répartition de ceux-ci est comme on le sait choisie en fonction du traitement
 25 de réticulation qui sera effectué sur la composition durcissable (ou vulcanisable) en vue
 de sa transformation en élastomère.

Il est possible d'utiliser une grande variété de compositions monocomposantes ou
 bicomposantes réticulant par des réactions de polyaddition ou de polycondensation en
 présence d'un catalyseur métallique et éventuellement d'une amine et d'un agent de
 30 réticulation.

Les compositions polyorganosiloxanes bicomposantes ou monocomposantes
 réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition,
 essentiellement par réaction de groupements hydrogéné-silylés sur des groupements
 alkényl-silylés, en présence généralement d'un catalyseur métallique, de préférence au
 35 platine, sont décrites par exemple dans les brevets US-A-3 220 972, 3 284 406,
 3 436 366, 3 697 473 et 4 340 709. Les polyorganosiloxanes entrant dans ces
 compositions sont en général constitués par des couples à base d'une part d'un
 polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z

représente un groupement alkényle en $C_2 - C_6$ et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I), et d'autre part d'un hydrogène-polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z représente alors un atome d'hydrogène et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I).

Les compositions polyorganosiloxanes bicomposantes ou monocomposantes réticulant à température ambiante par des réactions de polycondensation sous l'action de l'humidité, en présence généralement d'un catalyseur métallique, par exemple un composé de l'étain sont décrites par exemple pour les compositions monocomposantes dans les brevets US-A-3 065 194, 3 542 901, 3 779 986, 4 417 042, et dans le brevet FR-A-2 638 752, et pour les compositions bicomposantes dans les brevets US-A-3 678 002, 3 888 815, 3 933 729 et 4 064 096. Les polyorganosiloxanes entrant dans ces compositions sont en général des polysiloxanes linéaires, ramifiés ou réticulés constitués de motifs (II) dans lesquels le reste Z est un groupement hydroxyle ou un atome ou groupement hydrolysable et où x est au moins égal à 1, avec la possibilité d'avoir au moins un reste Z qui est égal à un groupement hydroxyle ou à un atome ou à un groupement hydrolysable et au moins un reste Z qui est égal à un groupement alkényle quand x est égal à 2 ou 3, lesdits motifs (II) étant éventuellement associés à des motifs (I). De pareilles compositions peuvent contenir en outre un agent de réticulation qui est notamment un silane portant au moins trois groupements hydrolysables comme par exemple un silicate, un alkyltrialkoxysilane ou un aminoalkyltrialkoxysilane.

Les constituants polyorganosiloxanes de ces compositions réticulant par des réactions de polyaddition ou de polycondensation présentent avantageusement une viscosité à 25°C au plus égale à 100 000 mPa.s et, de préférence, comprise entre 10 et 50 000 mPa.s.

Il est possible de mettre en oeuvre, dans le cas de compositions réticulant à température ambiante par des réactions de polyaddition ou de polycondensation, des constituants polyorganosiloxanes ayant une viscosité à 25°C supérieure à 100 000 mPa.s, comme celle se situant dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à 100 000 mPa.s à 300 000 mPa.s ; cette modalité est recommandée lorsque l'on souhaite préparer des compositions durcissables chargées dans lesquelles la (ou les) charge(s) utilisée(s) a (ont) tendance à se séparer par sédimentation.

Il est encore possible de mettre en oeuvre, dans le cas de compositions réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition et plus précisément de compositions dites de type EVC de polyaddition (EVC = Elastomère Vulcanisable à Chaud), des constituants polyorganosiloxanes, et en particulier le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) porteur(s) de groupements alkényl-silylés, ayant une viscosité à

25°C au moins égale à 500 000 mPa.s et, de préférence comprise entre 1 million de mPa.s et 10 millions de mPa.s et même davantage.

Il peut aussi s'agir de compositions durcissables à température élevée sous l'action de peroxydes organiques tels que le peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle, le
5 peroxyde de benzoyle, le perbenzoate de t-butyle, le peroxyde de cumyle, le peroxyde de di-t-butyle. Le polyorganosiloxane ou gomme entrant dans de telles compositions (dénommées simplement de type EVC) est alors constitué essentiellement de motifs siloxyles (I), éventuellement associés à des motifs (II) dans lesquels le reste Z
10 représente un groupement alkényle en $C_2 - C_6$ et où x est égal à 1. De tels EVC sont par exemple décrits dans les brevets US-A-3 142 655, 3 821 140, 3 836 489 et 3 839 266).

Le constituant polyorganosiloxane de ces compositions présente avantageusement une viscosité à 25°C au moins égale à 1 million de mPa.s et, de préférence, comprise entre 2 millions et 10 millions de mPa.s et même davantage.

15 Les compositions durcissables (A) selon l'invention peuvent comporter en outre - à côté du (ou des) constituant(s) polyorganosiloxane(s), du catalyseur et éventuellement de l'agent de réticulation et/ou de l'agent d'adhérence et/ou de l'agent de coloration - des charges renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie, qui sont de préférence choisies parmi les charges siliceuses.

20 Les charges renforçantes sont choisies parmi les silices de combustion et les silices de précipitation. Elles ont une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m²/g, de préférence supérieure à 70 m²/g, une dimension moyenne des particules primaires inférieure à 0,1 micromètre (μm) et une densité apparente inférieure à 200 g/litre.

25 Ces silices peuvent être incorporées de préférence telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés, figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le
30 triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthyldiméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %, de préférence 18 % environ.

35 Les charges semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie ont un diamètre particulaire supérieur à 0,1 μm et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les argiles calcinées et les terres de diatomées.

On peut généralement utiliser de 0,5 à 120 % en poids, de préférence de 1 à 100 % en poids de charge, par rapport au poids du (ou des) constituant(s) organopolysiloxane(s) des compositions (A).

Des compositions polyorganosiloxanes (A) préférées dans le cadre de la présente invention sont celles, bicomposantes réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, qui comprennent :

- (a) 100 parties en poids d'huile polydiorganosiloxane linéaire bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyldiorganosilyle dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 400 à 50 000 mPa.s à 25°C ;
- (b) au moins un polyorganohydrogénosiloxane choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, et 60 % molaire au moins de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrure de (b) sur les groupes vinyle de (a) est compris entre 1,1 et 4 ;
- (c) une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;
- (d) 0 à 120 partie(s) en poids, de préférence de 0 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des polyorganosiloxanes (a) + (b).

De façon encore plus préférée, jusqu'à 50 % en poids du polymère (a) est remplacé par un copolymère en réseau comportant les motifs triméthylsiloxyles, méthylvinylsiloxyles et $\text{SiO}_{4/2}$ dans lequel 2,5 à 10 % molaire des atomes de silicium comportant un groupe vinyle et dans lequel le rapport molaire des groupes triméthylsiloxyles au groupe $\text{SiO}_{4/2}$ est compris entre 0,5 et 1.

La quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal est généralement comprise entre 1 et 600 ppm, de préférence entre 2 et 200 ppm, basés sur le poids de l'ensemble des organosiloxanes (a) + (b).

Si l'on a besoin de retarder la réticulation, on peut ajouter à la composition polyorganosiloxane réticulant par des réactions de polyaddition, un inhibiteur du catalyseur au platine. Ces inhibiteurs sont connus. On peut en particulier utiliser les amines organiques, les silazanes, les oximes organiques, les diesters de diacides carboxyliques, les cétones acétyléniques et surtout les alcools acétyléniques qui font

partie des inhibiteurs préférés (cf. par exemple FR-A-1 528 464, 2 372 874 et 2 704 553). L'inhibiteur, quand on en utilise un, est engagé à raison de 0,005 à 5 parties en poids, de préférence 0,01 à 3 en poids, pour 100 parties du polyorganosiloxane (a).

- D'autres compositions polyorganosiloxanes (A) préférées sont celles,
- 5 monocomposantes, réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition (compositions dites de type EVC de polyaddition), qui comprennent :
- (a') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou copolymère linéaire présentant par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne,
- 10 dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux (et de préférence la totalité de ces autres radicaux) étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 500.000 mPa.s à 25°C et de préférence d'au moins 1 million de mPa.s ;
- 15 (b') au moins un polyorganohydrogénosiloxane choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, et 60 % molaire au moins de ces radicaux (et de préférence la
- 20 totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b') étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrides de (b') sur les groupes vinyle de (a') est compris entre 0,4 et 10 et de préférence entre 1,1 et 4 ;
- (c') une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;
- 25 (d') 0,5 à 120 partie(s) en poids, de préférence de 1 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des polyorganosiloxanes (a') + (b').

La gomme (a') est constituée, le long de sa chaîne, de motifs (I) où $n = 2$, éventuellement associés à des motifs (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = y = 1$, et elle est

30 bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = 1$ et $y = 2$ ou par un motif (I) où $n = 3$; cependant la présence en mélange avec ces motifs conformes, de motifs de structure différente, par exemple de formule (I) avec $n = 1$ et/ou $\text{SiO}_{4/2}$ et/ou de formule (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = 1$ et $y = 0$, n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre total des motifs conformes.

35 De façon encore plus préférée, on met en oeuvre à titre de constituant (b'), au moins un polyorganohydrogénosiloxane linéaire dont la chaîne est constituée essentiellement de motifs (II) où $Z = \text{H}$ et où $x = y = 1$, éventuellement associés à des

motifs (I) où $n = 2$, cette chaîne étant bloquée à chaque extrémité par un motif (II) où $Z = H$ et où $x = 1$ et $y = 2$ ou par un motif (I) où $n = 3$.

La quantité pondérale de catalyseur (c'), exprimée en poids de platine-métal par rapport au poids de la gomme (a') et du composé hydrogéné-silylé (b'), est comprise
5 entre 0,001 et 1 % et de préférence entre 0,05 et 0,5 %.

Les compositions silicones (A) peuvent comporter en outre, à côté des constituants (a'), (b'), (c') et (d'), de 1 à 10 parties en poids d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) (e') à extrémités silanols de viscosité à 25°C comprise entre 10 et 5 000 mPa.s, pour 100 parties de gomme (a').

10 D'autres compositions polyorganosiloxanes (A) préférées sont encore celles, monocomposantes dites de type EVC, comprenant :

(a'') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou un copolymère linéaire présentant par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne,
15 dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux (et de préférence la totalité de ces autres radicaux) étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 1 million de mPa.s à 25°C, et de préférence d'au moins 2 millions de mPa.s ;

20 (b'') 0,1 à 7 parties en poids d'un peroxyde organique ;

(c'') 0,5 à 120 parties en poids, de préférence de 1 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de gomme (a'').

La gomme (a'') est constituée, le long de sa chaîne, de motifs (I) où $n = 2$, éventuellement associés à des motifs (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = y = 1$, et elle est
25 bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = 1$ et $y = 2$ ou par un motif (I) où $n = 3$; cependant la présence en mélange avec ces motifs conformes, de motifs de structure différente, par exemple de formule (I) avec $n = 1$ et/ou $\text{SiO}_{4/2}$ et/ou de formule (II) où $Z = \text{vinyle}$ et où $x = 1$ et $y = 0$, n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre total des motifs conformes.

30 Les peroxydes organiques (b'') sont utilisés à raison de 0,1 à 7 parties, de préférence 0,2 à 5 parties, pour 100 parties des gommages (a''). Ils sont bien connus des techniciens et comprennent plus spécialement le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle, le peroxyde de dicumyle, le bis(t-butylperoxy)-2,5 diméthyl-2,5 hexane, le perbenzoate de t-butyle, le carbonate de peroxy t-butyle et d'isopropyle, le
35 peroxyde de di-t-butyle, le bis(t-butylperoxy)-1,1 triméthyl-3,3,5 cyclohexane.

Les compositions (A) selon l'invention, de type EVC, peuvent comporter en outre de 1 à 10 parties en poids d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) (d'') à extrémités silanols de viscosité à 25°C comprise entre 10 et 5000 mPa.s pour 100 parties de gomme (a'').

Revenons maintenant sur la définition de l'ingrédient (B). Comme matière active antitartre (B1), hydrophile ou non, on entend définir :

(B1.1) non seulement des composés chimiques capables de complexer le calcium, mais encore

- 5 (B1.2) des composés capables de modifier l'état de précipitation du tartre de telle manière que celui-ci reste en suspension et ne se dépose pas sur les surfaces des appareils.

Comme matière active de type (B1.1), on peut utiliser notamment :

- au moins un polyphosphate, possédant des anions en chaîne, de formule générale :



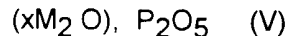
dans laquelle : M est un cation ammonium, sodium, potassium ou aluminium ; n est un nombre variant de 2 à 10, de préférence de 3 à 8 ;

- au moins un métaphosphate, possédant des anions cycliques, de formule générale :



dans laquelle : M a la signification donnée dans la formule (III) ; m est un nombre variant de 3 à 30, de préférence de 5 à 25 ;

- au moins un ultraphosphate, possédant des anions réticulés et/ou des anions cycliques, de formule générale :



dans laquelle : M a la signification donnée dans la formule (III) ; x est un nombre obéissant à la relation $0 < x < 1$;

- des associations d'au moins un polyphosphate de formule (III) et/ou d'au moins un métaphosphate de formule (IV) avec au moins un sel de zinc ou de cuivre bivalent dérivé d'un acide minéral ou d'un acide organique, comme par exemple le sulfate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétate de zinc, le sulfate cuivrique, le chlorure cuivrique, l'acétate cuivrique ;
- 25

- au moins un sel de zinc ou de cuivre dérivé d'un acide minéral ou d'un acide organique comme par exemple l'un des sels précités dans l'alinéa précédent ;

- au moins un composé organophosphonique incluant l'acide hydroxyphosphonoacétique, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique et leurs sels de sodium, potassium, ammonium et aluminium ;
- 30

- au moins un mono-, di- ou triester d'acide orthophosphorique dont la partie ester dérive d'un alcool aliphatique, aromatique ou alkylaromatique ;

- au moins un sel de sodium ou de potassium d'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ou d'acide nitrilotriacétique (NTA) ;
- 35

- un mélange de deux ou de plus de deux des matières actives précitées.

Les matières actives précitées, quand il s'agit de sel, peuvent contenir de l'eau d'hydratation ou de l'eau de constitution.

Comme matière active de type (B1.2), on peut utiliser notamment :

- un polymère dérivé de (méth)acrylate de sodium ou de potassium ;
- un copolymère dérivé d'un monomère vinylique, comme par exemple l'acrylonitrile, l'acrylamide, un (méth)acrylate d'alkyle en C₁ - C₄, l'acide fumarique ou l'acide maléique, et d'un monomère vinylsulfonique, comme par exemple l'acide vinylsulfonique ou l'acide allylsulfonique.

La matière active antitartre (B1) utilisée préférentiellement consiste dans les métaphosphates hydrophiles de type (B1.1) de formule (IV) où M représente le sodium ou le potassium et m varie de 6 à 22, et, parmi ceux-ci, l'hexamétaphosphate de sodium et l'hexamétaphosphate de potassium sont les plus préférés.

L'agent auxiliaire (B2), quand il est besoin d'en utiliser un, est choisi généralement parmi les sels alcalins et alcalino-terreux dérivés d'acides forts, comme par exemple l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. On peut citer à titre d'exemple les chlorures, sulfates ou nitrates alcalins, en particulier de sodium, potassium ou ammonium.

Comme énoncé ci-avant l'ingrédient actif (B) est dispersé de façon homogène au sein de la composition organopolysiloxane durcissable (A). Ce principe actif se présente sous forme d'une poudre à température ambiante ; il est alors souhaitable que ladite poudre présente une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 500 µm et, de préférence, entre 20 et 200 µm. Lorsque l'on parle d'un groupe de particules ayant une granulométrie moyenne comprise dans un intervalle donné, il faut comprendre que plus de 50 % en poids des particules a une granulométrie comprise dans l'intervalle (de 50 à 100 % en poids des particules).

Dans le cas préféré d'une composition polyorganosiloxane bicomposante de polyaddition, généralement on disperse d'abord l'ingrédient actif dans la première partie renfermant les groupements alkényl-silylés et souvent le catalyseur, puis on mélange ensuite l'ensemble (première partie + ingrédient actif en dispersion) avec la seconde partie renfermant les groupements hydrogéo-silylés. Une variante de réalisation consiste à mélanger simultanément l'ingrédient actif (B) avec la première partie et la seconde partie de la composition bicomposante.

Dans les autres cas préférés de compositions organopolysiloxanes monocomposantes de type EVC de polyaddition et de type EVC faisant appel à la mise en oeuvre d'une gomme, la dispersion de l'ingrédient actif est obtenue généralement en réalisant, à température ambiante et à l'abri de l'humidité de l'air, dans un pétrin malaxeur conventionnel, un empâtage à partir de la composition organopolysiloxane (A) à l'état liquide et de l'ingrédient actif à l'état solide. Les divers constituants sont incorporés dans l'appareil mélangeur dans un ordre quelconque. Il est toutefois recommandé de charger :

- s'agissant de la composition de type EVC de polyaddition : la gomme (a'), puis dans l'ordre la charge siliceuse (d'), l'ingrédient actif (B), éventuellement l'additif (e') et en dernier lieu les composés (b') et (c') ; si la composition doit être stockée avant son utilisation, il peut être souhaitable d'ajouter une quantité efficace d'un inhibiteur de l'action catalytique du platine qui disparaît à chaud lors de la vulcanisation de la composition ; on peut ainsi utiliser comme inhibiteur les mêmes composés que ceux dont on a parlé ci-avant dans le présent mémoire à propos des compositions bicomposantes de polyaddition ; l'inhibiteur, quand on en utilise un, est engagé à raison de 0,005 à 5 parties en poids, de préférence 0,01 à 3 parties en poids, pour 100 parties de gomme (a') ;
- s'agissant de la composition de type EVC : la gomme (a''), puis dans l'ordre la charge siliceuse (c''), l'ingrédient actif (B), éventuellement l'additif (d'') et en dernier lieu le composé (b'').

La présente invention, prise dans son second objet, concerne un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils en contact avec un milieu aqueux ; ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes suivantes :

- 1) réticulation ou durcissement en élastomère de la composition polyorganosiloxane (A) au sein de laquelle est dispersé l'ingrédient actif (B) ; puis
- 2) immersion dans le milieu aqueux à traiter d'une quantité adaptée de l'élastomère silicone obtenu à l'issue de l'étape 1 ;

en vue de libérer dans le milieu aqueux une quantité contrôlée de matière active antitartre.

Dans l'étape 1, la réticulation ou durcissement en élastomère est réalisée :

- soit par chauffage du système organosilicique (A) + (B) à une température allant par exemple de 80°C à 250°C pendant une durée allant par exemple de 30 secondes à 4 heures dans le cas d'un système à base d'une composition de type EVC ; ou à une température allant par exemple de 65°C à 200°C pendant une durée allant par exemple de 30 minutes à 4 heures dans le cas d'un système à base d'une composition polyorganosiloxane de polyaddition utilisant un catalyseur métallique ;
- soit en laissant reposer le système organosilicique (A) + (B) à température ambiante (23°C) et à l'humidité pendant une durée allant par exemple de 12 heures à 5 jours ou davantage dans le cas d'un système à base d'une composition polyorganosiloxane de polycondensation, un léger chauffage, par exemple à une température inférieure à 100°C, pouvant permettre d'accélérer la réticulation en élastomère.

Dans le cadre de l'étape 1, le système organosilicique (A) + (B) selon l'invention, avant réticulation, peut être extrudé ou moulé sous la forme de modules unitaires de

formes variées telles que par exemple des sphères, des cylindres, des cubes, des films, des rubans, des cordons, lesdits modules pouvant éventuellement être intégrés dans des cartouches.

On peut, en particulier, mouler le système organosilicique sous la forme d'un
5 cylindre de diamètre compris par exemple entre 0,1 et 5 cm.

Plus précisément dans le cadre de l'étape 2, après réticulation ou durcissement, les modules en élastomère silicone obtenu peuvent être découpés, pour le traitement antitartre du milieu aqueux, à la longueur désirée de manière à ce que chaque module unitaire comporte une quantité suffisante en matière active antitartre pour une libération
10 continue, de préférence pendant au moins 2 mois. Au bout de cette période les modules sont remplacés.

De façon surprenante, on a découvert que les systèmes organosiliciques (A) + (B) selon l'invention, après réticulation ou durcissement en élastomère silicone, ont des caractéristiques physiques suffisantes pour les applications envisagées dans le présent
15 mémoire et libèrent la matière active antitartre de façon contrôlée de préférence pendant au moins 2 mois.

De façon surprenante encore, on a trouvé que le système organosilicique (A) + (B) selon l'invention, après réticulation ou durcissement en élastomère, libère l'ingrédient actif antitartre suivant une cinétique sensiblement d'ordre zéro et de façon continue, et
20 cela jusqu'à ce que 80 % en poids de l'ingrédient soit libéré. L'avantage considérable apporté par ce système organosilicique est donc qu'il est très facile d'extrapoler la diffusion continue de l'ingrédient actif après une mesure de la quantité libérée représentant 10 à 15 % en poids de l'ingrédient actif initial puisque l'on sait que la cinétique de diffusion est sensiblement d'ordre zéro et qu'au moins 80 % de l'ingrédient
25 actif sera libéré suivant cette cinétique.

On pense que, en dépit de sa très faible solubilité dans l'élastomère silicone, l'ingrédient actif (B) est libéré au cours du temps non par un mécanisme de diffusion au sein de l'élastomère, mais selon un mécanisme de microcraquelures qui peut être décomposé en quatre étapes suivantes : (i) pénétration de l'eau dans l'élastomère
30 silicone, (2i) hydratation des particules élémentaires de l'ingrédient (B), (3i) déchirure interne du matériau silicone sous l'action de la pression osmotique générée par les grains et (4i) élution de l'ingrédient actif. Ce système présente l'avantage de permettre le contrôle de la libération de l'ingrédient actif par la maîtrise de paramètres fondamentaux tels que notamment la granulométrie (g) des particules de l'ingrédient
35 actif, le taux (t) de l'ingrédient actif au sein de l'élastomère silicone et la quantité d'élastomère immergée dans le milieu aqueux. Plus (g) est petit et plus la vitesse de libération est faible. Plus (t) est grand et plus le flux d'ingrédient actif vers le milieu aqueux récepteur est grand ; à noter que lorsque le taux se situe au-dessus de 50 % en

volume, d'une part la réalisation de l'empâtage devient difficile et d'autre part on se situe dans la zone dite de percolation marquée par l'apparition de chemins préférentiels lors de l'élution, du fait de la très grande proximité des grains de l'ingrédient actif.

Les exemples donnés ci-après illustrent l'invention de façon non limitative. Dans
5 tout ce qui suit, les % et parties sont en poids, sauf mentions contraires.

Exemple :

1. Préparation du système organosilicique selon l'invention par mise en oeuvre d'une
10 composition organopolysiloxane bicomposante, réticulant par des réactions de polyaddition :

1.1- Préparation de la composante n° 1 : on homogénéise à température ambiante (23°C) dans un malaxeur les constituants suivants :

- 15 - (a1) : 25 parties de résine silicone comportant 40 % molaire de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, 6 % molaire de motifs $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ et 53,5 % molaire de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et contenant 0,06 fonction vinyle pour 100 g de résine ;
- 20 - (a2) : 75 parties d'une huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de sa chaîne par un motif $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$; la viscosité de cette huile est de 3500 mPa.s à 25°C, et elle contient 0,0073 fonction vinyle pour 100 g ;
- (c) : 40 ppm calculés en poids, par rapport à l'ensemble (a1) + (a2) + (b) (cf. ci-après), de platine métal apporté par une solution à 0,25 % d'acide
25 chloroplatinique préparée par agitation à température ambiante de 0,6 partie d'acide hexachloroplatinique, 10 parties d'isopropanol, 55 parties de xylène et 6 parties de tétraméthyl-1,1,3,3 divinyl-1,3 disiloxane.

1.2- Préparation de la composante n° 2 : on homogénéise à température
30 ambiante (23°C) dans un malaxeur les constituants suivants :

- (b) : 41 parties de résine silicone liquide hydrogénée, de viscosité 500 mPa.s à 25°C, préparée par hydrolyse de silicate d'éthyle et de $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ en des quantités correspondant à une mole de silicate pour deux moles de $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ en solution dans le toluène ; cette résine présente donc un
35 rapport molaire théorique de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2} / \text{SiO}_{4/2}$ de 2 et un rapport molaire réel de 2,23, et elle contient 0,93 fonction SiH pour 100 g de résine ;
- 14,75 parties de la résine (a1) de la composante n° 1 ; et

- 44,25 parties de l'huile vinyliée (a2) de la composante n° 1.

1.3- Préparation du système organosilicique selon l'invention :

le système organosilicique selon l'invention est obtenu par mélange, à température
5 ambiante, de 65,4 parties de la composante n° 1 à 6,6 parties de la composante n° 2 et
à 18 parties d'hexamétaphosphate de sodium. Ce mélange est réalisé à l'aide d'un
malaxeur en opérant sous une pression de réduite de $100 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ et l'agitation est
maintenue pendant 30 minutes de manière à bien disperser l'hexamétaphosphate de
sodium.

10 L'hexamétaphosphate de sodium utilisé présente les caractéristiques
granulométriques suivantes :

<u>Tamis (μm)</u>	<u>Refus cumulés (% en poids)</u>
800	0,02
315	15,4
150	54,1
80	75,4

Le mélange obtenu est ensuite coulé dans un moule métallique préchauffé à 150°C . Le
15 moule est de forme cylindrique avec un diamètre intérieur de 1,7 cm et une hauteur de 7
cm. Après remplissage, le moule est aussitôt placé dans une étuve à 150°C , pendant 1
heure. Après refroidissement et démoulage, le système organosilicique réticulé en
élastomère, contenant l'hexamétaphosphate de sodium, est découpé en cylindres
unitaires de 1 cm de hauteur, dénommés dans ce qui suit : matrices cylindriques.

20

2. Protocole expérimental de la mesure de la cinétique d'éluion dans l'eau :

Chaque matrice cylindrique, contenant 20 % en poids d'hexamétaphosphate de
sodium, est immergée dans un récipient fermé contenant 400 ml d'eau distillée ; le
25 récipient est équipé d'une agitation magnétique et il est plongé lui-même dans un bain
d'eau thermostaté à 35°C .

Les caractéristiques de la matrice cylindrique immergée sont :

- diamètre : 1,7 cm,
- hauteur : 1 cm,
- 30 • masse totale : 2,64 g,
- quantité initiale (Q_0) d'hexamétaphosphate de sodium : 0,528 g.

La quantité d'hexamétaphosphate de sodium libérée est suivie par dosage
conductimétrique selon la méthode décrite ci-après. La mesure est réalisée avec un

conductimètre / résistivimètre TACUSSEL[®] de type CDRV 62 équipé d'une cellule RADIOMETER COPENHAGEN TE 100. Au moment de la mesure, la cellule est immergée dans le milieu de libération à 35°C et sous agitation modérée (agitateur magnétique). On lit la conductivité en milli Siemens (m S) que l'on convertit en mg

5 d'hexamétaphosphate de sodium par ml de solution à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie avec des solutions aqueuses d'hexamétaphosphate de 5 mg/l à 2500 mg/l. Les valeurs obtenues sont corrigées pour tenir compte de l'évolution de la conductivité des solutions d'hexamétaphosphate de sodium à 35°C en fonction du temps. Cela permet de déterminer à un instant donné la concentration du milieu de

10 libération en matière antitartre et de calculer la quantité de matière antitartre libérée.

Le dosage réalisé permet de tracer la courbe $Q / Q_0 = f(t)$, où Q_0 représente la quantité initiale en hexamétaphosphate de sodium et Q la quantité cumulée en hexamétaphosphate de sodium libérée à l'instant t . La courbe $Q / Q_0 = f(t)$ est reportée sur la figure 1 donnée en annexe.

REVENDEICATIONS

1.- Système organosilicique à action antitartre caractérisé en ce qu'il comprend :

- ★ un ingrédient (A) consistant dans une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et
- ★ un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant dans une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A),
- ★ avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

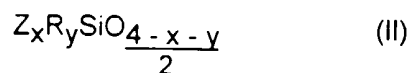
2.- Système selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte de 5 à 50 % en poids de matière active (B1) et éventuellement d'agent auxiliaire (B2) par rapport au poids de l'ensemble (A) + (B1) + éventuellement (B2).

3.- Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que les compositions polyorganosiloxanes (A) durcissables en élastomère silicone renferment un constituant principal formé d'un ou plusieurs polyorganosiloxane(s), un catalyseur approprié et éventuellement un ou plusieurs composés pris dans le groupe formé par notamment : les charges renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie des compositions durcissables, les agents de réticulation, les agents d'adhérence, les agents plastifiants, les agents inhibiteurs du catalyseur, et les agents de coloration.

4.- Système selon la revendication 3, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions (A), sont constitués de motifs siloxyles de formule générale :



et/ou de motifs siloxyles de formule :



formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :

- ★ un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes de chlore et/ou de fluor,
- ★ des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
- 5 ★ des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
- ★ des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone ;
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement alkényle en C₂ - C₆, un groupement hydroxyle, un atome hydrolysable, un groupement hydrolysable ;
- 10 - n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- y = un nombre entier égal à 0, 1, ou 2 ;
- la somme x + y est comprise entre 1 et 3.

15

5.- Système selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les compositions polyorganosiloxanes sont des compositions bicomposantes réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, qui comprennent :

- 20 (a) 100 parties en poids d'huile polydiorganosiloxane linéaire bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyldiorganosilyle dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 400 à 50 000 mPa.s à 25°C ;
- 25 (b) au moins un polyorganohydrogénosiloxane choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et 60 % molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b) étant
- 30 utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrure de (b) sur les groupes vinyle de (a) est compris entre 1,1 et 4 ;
- (c) une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;
- (d) 0 à 120 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des polyorganosiloxanes (a) + (b).

35

6.- Système selon la revendication 5, caractérisé en ce que jusqu'à 50 % en poids du polymère (a) est remplacé par un copolymère en réseau comportant les motifs triméthylsiloxyles, méthylvinylsiloxyles et $\text{SiO}_{4/2}$ dans lequel 2,5 à 10 % molaire des atomes de silicium comportant un groupe vinyle et dans lequel le rapport molaire des groupes triméthylsiloxyles au groupe $\text{SiO}_{4/2}$ est compris entre 0,5 et 1.

7.- Système selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les compositions polyorganosiloxanes sont des compositions monocomposantes réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition (compositions dites de type EVC de polyaddition), qui comprennent :

(a') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou copolymère linéaire présentant par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 500.000 mPa.s à 25°C ;

(b') au moins un polyorganohydrogénéosiloxane choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, et 60 % molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b') étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrides de (b') sur les groupes vinyliques de (a') est compris entre 0,4 et 10 ;

(c') une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;

(d') 0,5 à 120 partie(s) en poids de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des polyorganosiloxanes (a') + (b')

8.- Système selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les compositions polyorganosiloxanes sont des compositions monocomposantes de type EVC, comprenant :

(a'') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou un copolymère linéaire présentant par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres

radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 1 million de mPa.s à 25°C ;

(b") 0,1 à 7 parties en poids d'un peroxyde organique ;

5 (c") 0,5 à 120 parties en poids de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de gomme (a").

9.- Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la matière active antitartre (B1) consiste dans les métaphosphates hydrophiles de type (B1.1) de formule $M_m(PO_3)_m$ (IV) où M représente le sodium ou le potassium et m varie de 6 à 22.

10 10.- Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la composition polyorganosiloxane (A) est réticulée ou durcie en un élastomère silicone.

15 11.- Procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils en contact avec un milieu aqueux caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes suivantes :

- 1) réticulation ou durcissement en élastomère de la composition polyorganosiloxane (A) au sein de laquelle est dispersé l'ingrédient actif (B), (A) et (B) étant tels que
- 20 définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 ; puis
- 2) immersion dans le milieu aqueux à traiter d'une quantité adaptée de l'élastomère silicone obtenu à l'issue de l'étape 1 ;

en vue de libérer dans le milieu aqueux une quantité contrôlée de matière active antitartre.

25

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les appareils en contact avec un milieu aqueux qui sont traités, sont des dispositifs industriels de distribution d'eau potable ou non, froide ou chaude ; des appareils échangeurs de chaleur ; des chaudières industrielles génératrices de vapeur d'eau ; des unités de

30 dessalement d'eau de mer ; et d'autres dispositifs industriels comprenant un milieu aqueux renfermant typiquement des cations alcalino-terreux.

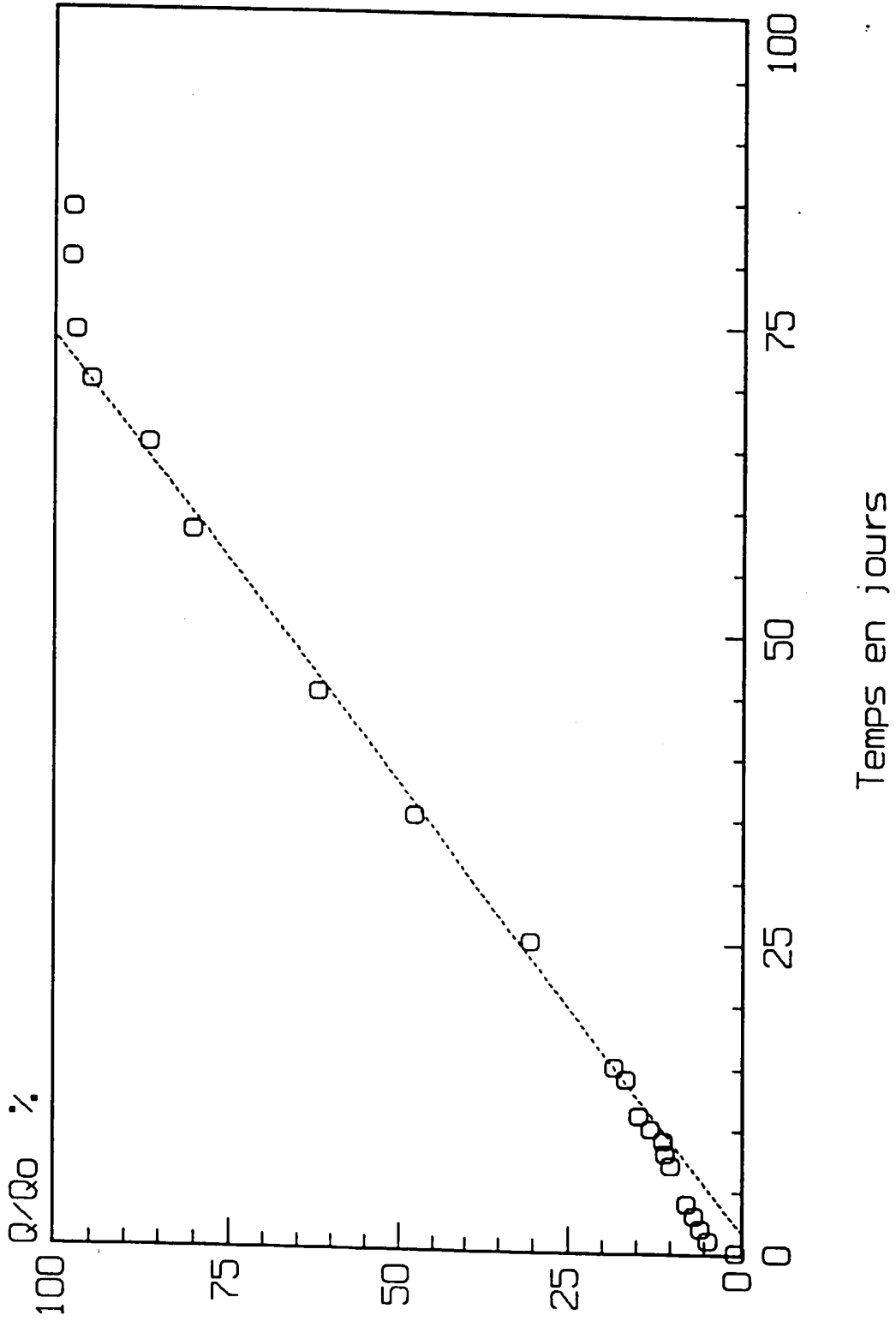


FIGURE 1

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 539124
FR 9616075

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR 2 707 660 A (RHONE-POULENC) * revendications 1-13 * ---	
A	EP 0 193 369 A (EXXON CHEMICAL) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
11 Septembre 1997		Fouquier, J-P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04CL3)