PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
C08L 83/04, 101/00	A1	WO 97/47687
		(43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00891

(22) Date de dépôt international: 12 juin 1996 (12.06.96)

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: D'ALLEST, Jean-François [FR/FR]; 30, avenue de la République, F-92130 Issy-les-Moulineaux (FR). FEDER, Michel [FR/FR]; 68, rue Anatole France, F-69100 Villeurbanne (FR). JOANICOT, Mathieu [FR/FR]; 177, avenue Jean-Jaurès, F-92290 Chatenay Malabry (FR). MORIN, Alain [FR/FR]; 17, rue Saint-Antoine, F-69003 Lyon (FR). REEB, Roland [FR/FR]; 2, allée des Pléiades, F-77410 Gressy (FR).

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carrieres, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AU, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, PL, RO, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SILICON AND ORGANIC (CO)POLYMER LATEX BASED AQUEOUS DISPERSION FOR PREPARING SILICON ELASTOMER WITH ADJUSTABLE TRANSLUCENCY

(54) Titre: DISPERSION AQUEUSE A BASE DE SILICONES ET DE LATEX DE (CO)POLYMERE(S) ORGANIQUE(S) POUR LA PREPARATION D'ELASTOMERE SILICONE A TRANSLUCIDITE REGLABLE

(57) Abstract

The invention discloses a silicon and organic (co)polymer latex based aqueous dispersion, cross-linking by eliminating water through drying in ambient conditions into an elastomer with adjustable translucency having high mechanical properties, characterised in that it is not provided with any reinforcing mineral filler and in that it comprises the following constituents: (A) an oil-in-water emulsion with 100 parts by weight of an oil or a polymer α, ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane (A1) and 1 to 100 parts by weight of an organosilicic cross-linking agent (A2), the said emulsion being stabilised by at least one surfactant (A3) selected among anionic and non-ionic surfactants and their mixtures; and with a particle size between 0.1 μm (100 nm) and 100 μm (100000 nm); and having a dry extract content of at least 60 wt.%; (B) for 100 parts by weight of oil or polymer (A1), 1 to 100 parts by weight of an aqueous dispersion of at least an organic (co)polymer with a particle size of 0.01 μm (10 nm) to 10 μm (10000 nm), and a dry extract of 10 to 70 wt.%; (C) optionally, for 100 parts by weight of oil or polymer (A1), 0.01 to 5 parts by weight of a hardening catalytic metal compound. The dispersions are useful in producing translucid silicon elastomers for the building industry.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une dispersion aqueuse à base de silicones et de (co)polymère(s) organique(s) réticulant, par élimination de l'eau à l'aide d'un séchage dans les conditions ambiantes, en un élastomère à translucidité réglable ayant des propriétés mécaniques élevées, caractérisées en ce qu'elle est dépourvue de toute charge minérale de renfort et qu'elle comprend les constituants suivants: (A) une émulsion de type huile-dans-eau à base de 100 parties en poids d'une huile ou d'un polymère α-ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane (A1) et de 1 à 100 parties en poids d'un agent de réticulation organosilicique (A2), ladite émulsion étant stabilisée par au moins un agent tensioactif (A3) choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, et non ioniques et leurs mélanges; et présentant une taille de particules comprise entre 0,1 μm (100 nm) et 100 μm (100000 nm); et ayant une teneur en extrait sec d'au moins 60 % en poids; (B) pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 1 à 100 parties en poids d'une dispersion aqueuse d'au moins un (co)polymère organique présentant une taille de particules comprise entre 0,01 μm (10 nm) et 10 μm (10 000 nm); et un extrait sec compris entre 10 et 70 % en poids; (C) éventuellement, pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 0,01 à 5 parties en poids d'un composé métallique catalytique de durcissement. Utilisation des dispersions à la réalisation de produits élastomères silicones translucides pour le bâtiment.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

DISPERSION AQUEUSE A BASE DE SILICONES ET DE LATEX DE (CO)POLYMERE(S) ORGANIQUE(S) POUR LA PREPARATION D'ELASTOMERE SILICONE A TRANSLUCIDITE REGLABLE

La présente invention concerne une dispersion aqueuse à base de composés silicones et d'un latex de (co)polymère(s) organique(s), pouvant réticuler en un élastomère à translucidité réglable par élimination de l'eau à l'aide d'un séchage dans les conditions ambiantes. Elle concerne encore son procédé d'obtention et son utilisation dans l'industrie du bâtiment à la réalisation de produits élastomères silicones à translucidité réglable tels que notamment des mastics d'étanchéité et de calfeutrement, des revêtements de protection, des épidermes de façades.

Dans l'état antérieur de la technique, on décrit déjà des dispersions aqueuses à base de silicones pouvant réticuler en un élastomère translucide utilisable à la réalisation de produits pour le bâtiment. Ainsi, dans US-A-4 824 890, la dispersion aqueuse de base est un mélange (i) d'une microémulsion silicone de granulométrie inférieure à 0,15 µm (150 nm), préparée par polymérisation en émulsion d'un cyclopolydiorganosiloxane, avec (2i) 5 à 30 parties en poids (pour 100 parties du polymère silicone) de silice colloïdale et (3i) 1 à 5 parties en poids (pour 100 parties du polymère silicone) d'un catalyseur de type dicarboxylate de dialkylétain ; dans EP-A-0 542 498, la dispersion aqueuse de base est un mélange (i) d'une émulsion aqueuse d'un polymère silicone réticulé, qui est le produit de réticulation d'une huile silicone à terminaisons silanols par un alkoxysilane en présence d'un catalyseur à base d'étain, ayant moins de 10 % de particules de granulométrie supérieure à 1 µm (1000 nm) avec (2i) 0,7 à 2 parties en poids (pour 100 parties en poids du polymère silicone réticulé) d'un agent tensioactif particulier consistant dans un alkylsulfate d'un métal alcalin ou d'ammonium, et avec, dans le but de conduire à un produit élastomère doué de propriétés mécaniques la rendant utilisable dans le bâtiment, (3i) 2,5 à 45 parties en poids (pour 100 parties en poids du polymère silicone) de silice colloïdale mise en oeuvre sous forme d'une dispersion aqueuse ayant une taille de particules inférieure à 0,06 µm (60 nm).

Ces dispersions aqueuses pouvant réticuler en un élastomère translucide présentant toutefois des inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- une stabilité au stockage insuffisante ; le système a tendance en effet à donner naissance à un gel à cause du développement prématuré de réactions de condensation qui peuvent avoir lieu entre le polymère silicone et la silice colloïdale, qui est réactive par ses groupes hydroxyles de surface ;
- un niveau de translucidité qui n'est réglable principalement que par l'ajustement du taux de la charge siliceuse ; or on sait que toute variation du taux de silice est de nature à modifier sensiblement certaines des propriétés essentielles de l'élastomère, en

particulier les propriétés mécaniques à la rupture, l'élasticité et l'adhérence ; l'ajustement de la translucidité de l'élastomère ne peut donc se faire sans modifier en même temps d'autres propriétés essentielles.

Selon la présente invention, il a maintenant été trouvé qu'une dispersion aqueuse :

- stable au stockage, car préparée à partir d'ingrédients ne comprenant pas de charge réactive comme une silice colloïdale, et
- capable de réticuler par élimination d'eau en élastomère ayant les avantages d'une part de présenter une translucidité réglable indépendamment de ses autres propriétés, en particulier ses propriétés mécaniques et d'autre part d'offrir, malgré l'absence d'une charge minérale de renforcements, des propriétés mécaniques élevées, rendant avantageusement apte cet élastomère à la réalisation de produits pour le bâtiment,

peut être obtenue en remplaçant les charges minérales habituellement mises en oeuvre dans ce type général de dispersions aqueuses réticulant en un élastomère silicone par élimination d'eau, par une charge polymère se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse de (co)polymère(s) organique(s).

L'expression "translucidité réglable" dans le sens de la présente invention, signifie que le niveau de translucidité peut être aisément ajusté pour couvrir toute la gamme allant de l'opacité totale à une translucidité élevée proche de la transparence.

Les propriétés mécaniques dont il s'agit dans le présent mémoire sont les propriétés indispensables pour que le produit élastomère soit apte à assurer sa fonction de garniture de joints, quelles que soient les conditions climatiques ; on citera en particulier : le module seccant à 100 % d'allongement, l'allongement à la rupture, la résistance à la rupture, l'élasticité et l'adhérence.

L'utilisation d'une association de silicone(s) et d'un latex organique est enseignée déjà dans EP-A-0 410 899 pour augmenter la teneur en extrait sec, tout en conservant une viscosité convenable, de dispersions aqueuses silicones du type de celles dans lesquelles une charge minérale renforçante est présente pour permettre l'obtention, par élimination d'eau, de produits élastomère, par ailleurs opaques, ayant des propriétés mécaniques élevées.

Aucun des documents contenus dans l'état antérieur de la technique n'enseigne l'utilisation, conformément à l'objet de la présente invention, d'une charge polymère pour l'obtention de produits élastomères pour le bâtiment à translucidité réglable, tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques sans faire appel à la mise en oeuvre d'une charge minérale de renfort.

Plus précisément, la présente invention concerne une dispersion aqueuse à base de silicones et de (co)polymère(s) organique(s) réticulant, par élimination de l'eau à l'aide d'un séchage dans les conditions ambiantes, en un élastomère à translucidité réglable ayant

des propriétés mécaniques élevées, caractérisées en ce qu'elle est dépourvue de toute charge minérale de renfort et qu'elle comprend les constituants suivants :

(A) : une émulsion de type huile-dans-eau à base de 100 parties en poids d'une huile ou d'un polymère α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane (A1) et de 1 à 100 parties en poids d'un agent de réticulation organosilicique (A2), ladite émulsion :

- . étant stabilisée par au moins un agent tensioactif (A3) choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, et non ioniques et leurs mélanges,
- . présentant une taille de particules comprise entre 0,1 µm (100 nm) et 100 µm (100000 nm),
- . ayant une teneur en extrait sec d'au moins 60 % en poids ;

(B) : pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 1 à 100 parties en poids d'une dispersion aqueuse d'au moins un (co)polymère organique présentant :

- . une taille de particules comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 10 µm (10 000 nm) ;
- . un extrait sec compris entre 10 et 70 % en poids ;

(C) : éventuellement, pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 0.01 à 5 parties en poids d'un composé métallique catalytique de durcissement ;

ladite dispersion aqueuse ayant une teneur en extrait sec d'au moins 60 % en poids ;

le réglage de la translucidité du produit élastomère à former se faisant, au niveau de la préparation de la dispersion aqueuse, en ajustant à la (aux) valeur(s) souhaitée(s) : soit la taille des particules de polymère du latex (B) ; soit l'indice de réfraction du polymère constitutif du latex (B) en jouant sur la composition chimique du (co)polymère organique ; soit les deux paramètres précités, taille et indice de réfraction, en même temps.

La dispersion aqueuse finale est préparée par simple mélange intime de tous ses constituants conduisant à une dispersion homogène, stable au stockage à l'abri de l'air.

L'homme de métier sait que le pouvoir diffusant d'une particule [en l'occurrence les particules de polymère du latex (B)] dans un milieu continu [en l'occurence la matrice silicone obtenue après réticulation, par élimination d'eau, de la phase (A)], qui contrôle l'opacité de l'élastomère (inversement proportionnel à sa translucidité), diminue avec :

- la granulométrie de la particule, et
- la différence d'indices de réfraction entre la particule et le milieu continu.

Cet enseignement est conforme à la loi de diffusion de RAYLEIGH qui prévoit que le pouvoir diffusant Pd d'une particule peut s'exprimer par l'équation :

$$Pd = 2{,}67 \cdot x^4 \cdot \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2$$

où $x = 2\pi r / \lambda$ avec r = rayon moyen de la particule et λ = longueur d'onde de la lumière, et $m = n1 / n2$ avec n1 = indice de réfraction de la particule et n2 = indice de réfraction du milieu continu.

L'EMULSION (A) :

Huile ou polymère (A1) :

Les α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxanes doivent avoir une viscosité d'au moins 100 mPa.s à 25°C de préférence d'au moins 50 000 mPa.s.

C'est en effet pour des viscosités supérieures à 50 000 mPa.s que l'on obtient un élastomère présentant un ensemble de propriétés mécaniques convenables, en particulier concernant l'allongement et la résistance à la rupture.

En outre plus la viscosité est élevée et plus les propriétés mécaniques se conservent lors du vieillissement de l'élastomère.

Les viscosités préférées pour la présente invention sont comprises entre 50 000 et 1 500 000 mPa.s à 25°C.

La viscosité dont il s'agit ici est la viscosité dynamique à 25°C ; elle est mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NTF 76102 de mai 1982.

Les radicaux organiques des α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxanes sont des radicaux hydrocarbonés monovalents contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par des groupes cyano ou fluoro. Les substituants généralement utilisés du fait de leur disponibilité dans les produits industriels sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. En général au moins 80 % en nombre de ces radicaux sont des radicaux méthyle.

Agent de réticulation (A2) :

Comme indiqué ci-avant, on fait appel à un agent de réticulation de nature organosilicique. On trouvera ci-dessous la liste des agents de réticulation recommandés avec, pour chacun d'eux, les quantités précises préconisées dans l'émulsion (A) qui tiennent compte de la nature de l'agent de réticulation utilisé, ces quantités étant exprimées en parties en poids pour 100 parties d'huile ou polymère (A1) :

- 1 à 15 parties d'un organosiliconate ;
- 1 à 100 parties d'une microémulsion de résine silsesquioxane selon l'enseignement combiné de US-A-3 355 406 et US-A-3 433 780 ;
- 5 à 100 parties d'une résine silicone réactive de faible masse moléculaire présentant des groupes alcoxy et acyloxy ;
- 5 à 100 parties d'une résine silicone de haute masse moléculaire insoluble dans le toluène ;
- 5 à 100 parties d'une résine silicone hydroxylée présentant par molécule, au moins 2 motifs différents choisis parmi ceux de formules : $R_3SiO_{0,5}$ (M), R_2SiO (D), $RSiO_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), R étant principalement un radical alkyle en C_1 -

C_6, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle et une teneur en poids en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10 %. Parmi ces résines, introduites telles quelles ou sous la forme d'émulsions aqueuses, on peut citer les résines MQ, MDQ,TD et MTD ;

. 1 à 20 parties d'un silane de formule : R_aSiX_{4-a} dans laquelle R est un radical organique monovalent, en particulier méthyle ou vinyle, a est 1 ou 0, X est un groupe condensable et/ou hydrolysable choisi de préférence parmi les groupes alcoxy, acyloxy, cétiminoxy, alkylamino, amido et alcényloxy et leurs divers mélanges possibles. Dans le cas où X est un alcoxy, il est souhaitable d'ajouter comme stabilisant de l'amino-2 méthyl-2 propanol, conformément à l'enseignement de EP-A-0 259 734.

L'agent de réticulation (A2) qui est utilisé de préférence consiste dans les 5 à 100 parties de la résine silicone hydroxylée qui vient d'être mentionnée.

Agent tensioactif (A3) :

Dans le cadre de la présente invention, les agents tensioactifs mis en oeuvre englobent des agents tensioactifs anioniques qui peuvent être choisis parmi, par exemple, les alkylbenzène sulfonates, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléther-sulfates, les dioctylsulfosuccinates, de métaux alcalins et leurs mélanges. Les agents tensioactifs anioniques préférés sont les polybenzène sulfonates de métaux alcalins.

Les agents tensioactifs mis en oeuvre peuvent aussi être non-ioniques ; à titre d'exemples, on peut citer les acides gras alcoxylés, les alkylphénols polyalcoxylés, les alcools gras polyalcoxylés, les amides gras polyalcoxylés ou polyglycérolés, les alcools et les alphadiols polyglycérolés, les polymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, des polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements oxyde d'éthylène ou d'enchaînements oxyde de propylène ainsi que les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides, les sucroéthers, les sucroesters, les sucroglycérides, les esters de sorbitan, les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres et des mélanges de ces tensioactifs. Les agents tensioactifs non-ioniques préférés sont les alkylphénols polyalcoxylés et les alcools gras polyalcoxylés.

A titre de modalité préférentielle encore, on peut utiliser un mélange de tensioactif(s) non-ionique(s) préféré(s) avec un (ou plusieurs) tensioactif(s) anionique(s) préféré(s).

Les agents tensioactifs, pris seul ou en mélange, sont choisis en fonction de la nature de l'huile ou polymère silicone (A1) à émulsifier ; un HLB de l'ordre de 11 à 15 est généralement choisi pour émulsifier une huile ou polymère (A1) constitué par un α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane.

Préparation de l'émulsion A :

Pour préparer l'émulsion A, on peut utiliser un procédé de polymérisation en émulsion qui permet d'obtenir directement l'émulsion (A). Par ailleurs ce procédé permet de pouvoir obtenir sans difficulté des émulsions (A) comprenant un α,ω-(dihydroxy)-polydiorganosiloxane de très haute viscosité.

Selon ce procédé, la mise en émulsion huile-dans-eau de la phase silicone est réalisée par la technique de la polymérisation anionique d'une huile (A1) de faible viscosité allant de 100 mPa.s à 1000 mPa.s, polymérisation éventuellement conduite en présence de l'agent de réticulation (A2), qui selon un autre mode opératoire peut aussi être ajouté, plus tard, après la polymérisation. Pareil procédé de polymérisation anionique est décrit dans les brevets américains US-A-2 891 920 et surtout US-A-3 294 725 (cités comme référence). Le polymère obtenu est stabilisé anioniquement par un agent tensioactif qui, conformément à l'enseignement de US-A-3 294 725 est de préférence le sel d'un métal alcalin d'un acide hydrocarboné aromatique sulfonique, l'acide libre jouant également le rôle de catalyseur de polymérisation.

Le catalyseur et l'agent tensioactif préférés sont l'acide dodécylbenzènesulfonique et ses sels de métaux alcalins, en particulier son sel de sodium. On peut ajouter éventuellement d'autres agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques. Toutefois cet ajout n'est pas nécessaire car, conformément à l'enseignement de US-A-3 294 725, la quantité d'agent tensioactif anionique résultant de la neutralisation de l'acide sulfonique est suffisante pour stabiliser l'émulsion de polymère. Cette quantité est généralement inférieure à 3 %, de préférence 1,5 % du poids de l'émulsion (A).

Conformément à la présente invention, on préfère toutefois partir d'un α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane déjà polymérisé, puis le mettre en émulsion aqueuse, en présence de l'agent de réticulation (A2), en stabilisant les émulsions par un agent tensioactif anionique et/ou non-ionique suivant un procédé bien connu de l'homme de métier et décrit en détail dans la littérature (voir par exemple les brevets FR-A-2 064 563, FR-A-2 094 322, FR-A-2 114 230 et EP-A-0 169 098).

Selon ce procédé, on mélange par simple agitation les polymères α,ω-(dihydroxy)-polydiorganosiloxane (A1) avec l'agent de réticulation (A2) et avec l'agent tensioactif (A3) anionique et/ou non-ionique, ce dernier pouvant être en solution aqueuse, à ajouter ensuite si nécessaire de l'eau et à transformer l'ensemble en une émulsion fine et homogène par passage dans un broyeur classique à colloïdes. Eventuellement le broyage ainsi obtenu peut être dilué par une quantité additionnelle d'eau appropriée. On obtient ainsi une émulsion (A) stabilisée par un agent tensioactif anionique ou non-ionique stable au stockage.

L'émulsion (A) préparée par polymérisation en émulsion ou par mise en émulsion du polymère silicone (A1) se présente sous la forme d'une émulsion huile dans l'eau ayant une

teneur en extrait sec égale ou supérieure à 60 % en poids et, de préférence, comprise entre 80 et 98 % en poids.

A noter que la mise en émulsion d'un polymère silicone (A1) très visqueux ayant une viscosité supérieure à 30 000 mPa.s peut être avantageusement réalisée en appliquant le procédé décrit dans le document WO-A-94/09058 (cité en référence) qui est caractérisé par une maîtrise très précise de la valeur du rapport des viscosités respectives de la phase aqueuse d'une part et de la phase silicone d'autre part.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en préparant tout ou partie de l'émulsion (A), par la technique de la polymérisation en émulsion ou par la technique préférée de la mise en émulsion, en réalisant cette polymérisation ou cette mise en émulsion directement en présence du latex (B) au départ de tout ou partie des constituants (A1) et (A2).

DISPERSION DE LATEX (B) :

Latex (B) :

Le latex (B) est formé d'une suspension aqueuse de particules de polymères issue d'un procédé de (co)polymérisation en émulsion de monomère(s) organique(s) polymérisable(s).

Les monomères polymérisables principaux sont constitués par au moins un monomère principal choisi parmi le styrène (a), le butadiène (b), les esters acryliques (c) et les nitriles vinyliques (d). Par esters acryliques on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcanols en C_1-C_{12}, de préférence C_1-C_8, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par l'alpha-méthylstyrène ou le vinyltoluène.

En plus des monomères principaux (a) à (d) précités, il est possible de copolymériser certains de ces monomères principaux avec jusqu'à 40 % en poids du total des monomères, d'au moins un autre monomère ou composé insaturé éthyléniquement choisi parmi :

(e) : les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle ;

(f) : les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique ;

(g) : les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques précités sous (f) avec les alcanols ayant de 1 à 4 atomes de carbone et leur dérivé N-substitués ;

(h) : les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide. le méthacrylamide, le N-méthalolacrylamide ou -méthacrylamide ;

(i) : les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylèneméthacrylate ;

(j) : les monomères éthyléniquement insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamide d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthylacrylate ou méthacrylate, le ditertiobutylamino-éthylacrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthylacrylamide ou -méthacrylamide, de même que les monomères zwitterioniques comme l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle ;

(k) : les esters des acides (méth)acryliques avec des alcanediols contenant de préférence 2 - 8 atomes de carbone tels que le mono(méth)acrylate de glycol, le mon(méth)acrylate d'hydroxypropyle, le mono(méth)acrylate de 1-4 butanediol ainsi que les monomères comportant deux doubles liaisons polymérisables comme le diméthacrylate d'éthylèneglycol.

En plus des monomères cités (e) à (k), on peut encore mettre en oeuvre, en quantité mineures, comprises entre 0,1 et 5 % en poids du total des monomères, des monomères éthyléniques insaturés ayant un caractère réticulable tels que le (méth)acrylate de glycidyle (l) ou les silanes vinyliques et acryliques (m) tel que le vinyltriméthoxysilane et le vinyltriéthoxysilane.

En plus des monomères précités (e) à (m), on peut encore mettre encore en oeuvre, en quantités allant jusqu'à 40 % en poids du total des monomères ou composés éthyléniquement insaturés, un polyorganosiloxane fonctionnalisé (n) portant au moins une fonction éthyléniquement insaturée (par exemple une fonction vinylique ou (méth)acrylique), susceptible de réagir par voie radicalaire avec au moins un des monomères éthyléniquement insaturés (a) à (d) plus éventuellement au moins un des monomères (e) à (m), et éventuellement au moins une autre fonction réactive (par exemple un groupe époxyfonctionnel ou hydroxyfonctionnel) (cf. notamment EP-A-0.635.526).

Comme dispersion (B) utilisable dans le cadre de la présente invention, on citera en particulier celles contenant les homopolymères dérivés des monomères (a), (c) et (e).

Comme latex (B) copolymères, on citera en particulier les latex contenant les copolymères dérivés :

- au moins d'un monomère (a), au moins d'un monomère (d) et au moins un monomère (f) ;
- au moins d'un monomère (a) et au moins d'un monomère (c) ;
- au moins de deux monomères (c) de nature différente ;
- au moins d'un monomère (c) et au moins d'un monomère (f) ;
- au moins d'un monomère (c), au moins d'un monomère (e) et au moins un monomère (g) ;
- au moins d'un monomère (c) et au moins d'un monomère (e) ;
- au moins d'un monomère (c) et au moins d'un monomère (m).

En conformité avec la loi de diffusion de RAYLEIGH dont on a parlé ci-avant, on constate, pour une matrice silicone donnée, que la translucidité d'un élastomère renfermant une charge polymère, en l'occurrence les particules de polymère du latex (B), ayant une granulométrie par exemple comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 0,06 µm (60 nm) est toujours supérieure à celle d'un élastomère renfermant la même charge polymère mais ayant cette fois une taille de particules sensiblement plus importante, c'est-à-dire supérieure à 0,06 µm (60 nm). On constate encore que pour une taille donnée (faible ou importante) des particules de la charge polymère, la translucidité est toujours fortement améliorée par la diminution de l'indice de réfraction du polymère de la charge, c'est-à-dire en modifiant de manière adéquate la composition chimique dudit polymère.

Conformément à une modalité préférentielle de mise en oeuvre de l'invention, aboutissant à un élastomère à translucidité réglable dans une zone de valeurs moyennes à élevées, on utilise un latex (B) présentant :

- une taille de particules comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 0,08 µm (80 nm), et de préférence comprise entre 0,02 µm (20 nm) et 0,06 µm (60 nm), et
- un extrait sec compris entre 10 et 50 % en poids.

Conformément à une modalité plus préférentielle, aboutissant à l'objectif de translucidité visé ci-avant, on utilise un latex (B), ayant la faible granulométrie et l'extrait sec indiqués ci-avant, qui contient les (co)polymères acryliques suivants :

- les homopolymères acryliques obtenus à partir d'un monomère (c), et
- les copolymères, obtenus en totalité ou en partie, soit à partir de monomères acryliques (c), soit à partir d'au moins un monomère (c) et d'au moins un autre monomère acrylique pris dans le groupe formé par les monomères (f) pris en tant que acides (méth)acryliques, les monomères (h) pris en tant que dérivés acryliques, et les monomères (k).

Dans le cas de copolymères dérivant en partie de monomères acryliques (c) ou (c) + (f) et/ou (h) et/ou (k), on utilise une quantité de monomères acryliques comprise entre 70 % et 99 % en poids du total des monomères et, de manière préférentielle, entre 80 % et 99 % en poids du total des monomères.

Bien entendu, les propriétés mécaniques des latex (B) dépendant dans une grande mesure des monomères choisis pour leur préparation. Les polymères constitutifs des latex (B) peuvent avoir une température de transition vitreuse Tg comprise entre - 70°C et + 230°C.

Conformément à une modalité encore plus préférentielle de mise en oeuvre de l'invention, les dispersions aqueuses (B) qui sont utilisées sont les latex définis ci-avant dans le cadre de la modalité dite "plus préférentielle", dont les polymères acryliques constitutifs ont une température de transition vitreuse Tg comprise entre + 50°C et + 130°C. Le choix de ces valeurs de Tg permet d'obtenir le maximum d'efficacité de renfort (meilleurs valeurs des propriétés en rupture).

Les polymères constitutifs des latex (B) présentent un indice de réfraction $\bar{n}$ compris généralement entre 1,34 et 1,60. L'indice en question est calculé par la relation simplifiée de GLADSTONE-DALE :

$$\bar{n} = \sum_{l} x_i \bar{n}_i$$

où xi et $\bar{n}_i$ représentent la fraction volumique et l'indice de réfraction de chaque constituant du polymère (cf. l'ouvrage Polymer Handbook, 1989, pages VI / 452 à VI / 461).

Conformément à une modalité tout spécialement préférentielle de mise en oeuvre de la présente invention, les dispersions aqueuses (B) qui sont utilisées sont les latex définis ci-avant dans le cadre de la modalité dite "encore plus préférentielle" pour lesquels l'indice $\bar{n}$ des polymères est compris entre 1,34 et 1,50.

Conformément à une modalité différente de mise en oeuvre de l'invention, aboutissant à un élastomère à translucidité réglable dans une zone de valeurs sensiblement inférieures à celles de la zone de valeurs moyennes à élevées dont on a parlé ci-avant à propos des modalités préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, on utilise un latex (B) :

- présentant une taille de particules comprise entre une valeur juste supérieure à 0,08 µm (80 nm) et 10 µm, et de préférence comprise entre une valeur juste supérieure à 0,08 µm (80 nm) et 2 µm ; et un extrait sec compris entre 30 % et 70 % en poids ;
- et contenant les (co)polymères acryliques définis ci-avant dans le cadre de la modalité dite "plus préférentielle".

Conformément à une modalité différente et préférentielle de mise en oeuvre de l'invention, les dispersions aqueuses (B) qui sont utilisées sont les latex définis ci-avant dans le cadre de la modalité dite "différente" dont les polymères acryliques constitutifs ont une température de transition vitreuse Tg comprise entre + 50°C et + 130°C.

Conformément à une modalité différente et plus préférentielle, les dispersions aqueuses (B) qui sont utilisées sont les latex définis ci-avant dans le cadre de la modalité dite "différente et préférentielle" pour lesquels l'indice $\bar{n}$ des polymères est compris entre 1,34 et 1,50.

Préparation du latex (B) :

L'homme de métier sait préparer les latex (B). Il existe plusieurs façons de préparer des dispersions aqueuses de polymères organiques ; les dispersions peuvent être obtenues :

- par polymérisation radicalaire en émulsion ;
- par polymérisation d'une microémulsion directe du (ou des) monomères correspondants ;
- par émulsification et évaporation de solvant : ce procédé consiste à mettre le polymère en solution dans un solvant non miscible à l'eau et ayant une température d'ébullition inférieure à celle de l'eau, puis à émulsionner dans l'eau la solution de polymère, puis à éliminer le solvant par évaporation ;
- par précipitation dans un non solvant : ce procédé consiste à mettre le polymère en solution dans un solvant miscible avec l'eau, puis à précipiter le polymère dans l'eau ;
- par coacervation : ce procédé consiste, en partant d'une solution homogène, à obtenir une démixion de phase avec formation d'une phase colloïdale (riche en polymère) en jouant sur des facteurs physiques comme le pH ou la température.

Le procédé qui est utilisé de préférence pour la préparation des latex (B) entrant dans le cadre de la présente invention est le procédé par polymérisation radicalaire en émulsion.

En ce qui concerne les latex (B) de faible granulométrie comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 0,08 µm (80 nm) qui sont utilisés dans le cadre des modalités préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, ils sont préparés par un procédé par polymérisation radicalaire plus préféré, décrit dans EP-A-0 644 205 (cité comme référence), qui prévoit l'introduction incrémentielle de monomère(s) dans un milieu réactionnel aqueux avec introduction, éventuellement incrémentielle aussi, d'initiateur(s) de radicaux libres.

LE COMPOSE METALLIQUE DE DURCISSEMENT (C) :

Le composé (C), en particulier pour certains agents de réticulation (A2) tel que le siliconate, est facultatif, mais dans le cadre de la présente invention, il est recommandé d'utiliser (C).

Les composés catalytiques métalliques de durcissement (C) sont essentiellement les sels d'acides carboxyliques et les halogénures de métaux choisis parmi le plomb, le zinc, le zirconium, le titane, le fer, l'étain, le baryum, le calcium et le manganèse.

Le constituant (C) est de préférence un composé catalytique à l'étain, généralement un sel d'organoétain, introduit de préférence sous forme d'une émulsion aqueuse. Les sels d'organoétain utilisables sont décrits, en particulier dans l'ouvrage de NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), page 337. Pareille émulsion peut être stabilisée au besoin, par exemple, par de l'alcool polyvinylique.

On peut également utiliser le produit de réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un aryltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain comme décrit dans le brevet belge BE-A-842 305.

Les sels d'étain préférés sont les bischélates d'étain (EP-A-0 147 323 et EP-A-0 235 049), les dicarboxylates de diorganoétain et en particulier les diversatates de dibutyl- ou de dioctylétain (brevet britannique GB-A-1 289 900), le diacétate de dibutyl- ou de dioctylétain, le dilaurate de dibutyl- ou dioctylétain. On utilise de 0,01 à 3, de préférence de 0,05 à 2 parties de composé métallique de durcissement (C) pour 100 parties de (A1).

AUTRES ADDITIFS FACULTATIFS :

Les dispersions aqueuses selon l'invention peuvent comporter en outre un ou plusieurs additif(s) tels que notamment :

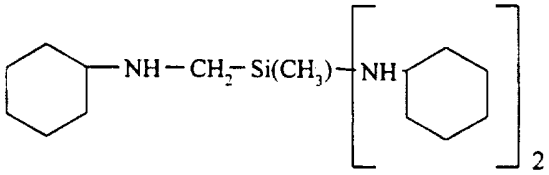
(D) : éventuellement pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 0,1 à 20 parties en poids d'un agent d'adhérence ;

(E) : éventuellement pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 0,1 à 5 parties en poids d'un agent tensioactif organosilicique non ionique, anionique ou cationique ;

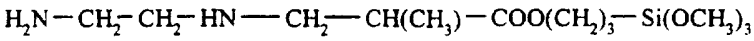
(F) : éventuellement une quantité efficace d'au moins un composé pris dans le groupe formé par des antifongiques, des antimousses, des antigels tels que l'éthylène glycol et le propylène glycol et des agents thixotropants tels que la carboxyméthylcellulose et la gomme xanthane.

De préférence l'agent d'adhérence (D) est choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux amino, uréido, isocyanato, époxy, alkényle, isocyanurates, hydantoyle, mercaptoester et (2) des groupes hydrolysables liés aux atomes de silicium.

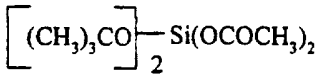
A titre illustratif peuvent être cités les composés organosiliciques (D) répondant aux formules ci-après (accompagnées des numéros des brevets les décrivants) :



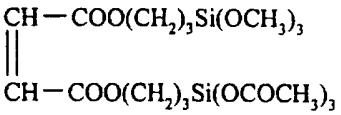
EP-A-0 074 001



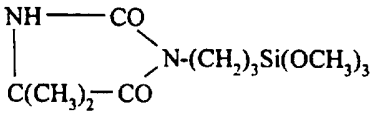
DE-A-3 304 182



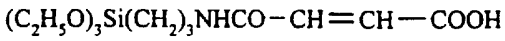
US-A-4 356 116



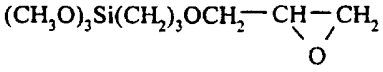
US-A-4 273 698



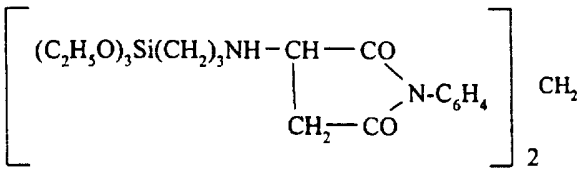
EP-A-0 031 996



US-A-4 466 739



US-A-4 115 356



FR-A-2 259 833

De préférence, l'agent tensioactif organosilicique (E) est choisi parmi des polyorganosiloxanes fonctionnalisés soit par des enchaînements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène (un agent de ce type est disponible dans le commerce sous la marque TEGOPREN, type 30, 58 ou 70, de la Société GOLDSCHMIDT), soit par des groupes amino salifiés (un agent de ce type est également disponible dans le commerce sous la marque TEGOPREN, type 69, de la Société GOLDSCHMIDT), soit par des groupes sulfonates métalliques (cf. à ce propos l'ouvrage : Surface Phenomena and Additives in Water - Based Coatings and Printing Technology, édité par M.K. SHARMA, Plenum Press. New-York, 1991, pages 73 à 82, qui décrit ce type d'agents).

PREPARATION DE LA DISPERSION AQUEUSE DE L'INVENTION

Pour préparer les dispersions aqueuses selon l'invention, il est recommandé d'ajouter sous agitation à température ambiante à l'émulsion (A), en premier lieu la dispersion (B), puis le catalyseur métallique de durcissement (C) éventuellement sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion aqueuse et éventuellement le (ou les) additif(s) (D), (E) et/ou (F). Rappelons qu'il est possible d'effectuer en tout ou partie la polymérisation en émulsion ou la mise en émulsion de l'émulsion (A) en présence de la dispersion (B).

Le pH de la dispersion aqueuse peut être acide, neutre ou basique. Il est toutefois recommandé de régler le pH de la dispersion à une valeur supérieure à 7, de préférence comprise entre 8 et 13 au moyen d'une base organique forte ou de préférence une base minérale forte (triéthanolamine, et de préférence soude et potasse).

La dispersion finale obtenu est homogénéisée puis dégazée et est ensuite conditionnée en emballage étanche à l'oxygène de l'air et à la vapeur d'eau.

Les constituants (A), (B), (C) et éventuellement (D), (E) et/ou (F) sont mélangés en des quantités telles que l'émulsion finale présente une teneur en extrait sec au moins égale à 60 %, de préférence comprise entre 80 et 95 % en poids.

Pour déterminer la teneur en extrait sec on place 2 g de dispersion dans une coupelle de pesage en aluminium et on la chauffe 3 heures à 50°C dans un four à circulation d'air sec. Après refroidissement on pèse à nouveau la coupelle et on détermine le pourcentage de matière restante sur les 2 g initiaux qui représente la teneur en extrait sec.

Selon une variante préférée, la dispersion selon l'invention après sa préparation subit une étape de maturation, à température ambiante, de quelques heures à quelques jours.

Cette étape de maturation consiste simplement à laisser reposer la dispersion à l'abri de l'oxygène de l'air avant son utilisation.

Les dispersions selon l'invention peuvent être utilisées dans l'industrie du bâtiment pour la réalisation de produits élastomères silicones translucides, en particulier des mastics d'étanchéité et de calfeutrement et des revêtements hydrofuges de surfaces de bâtiments ou

épidermes de façades en contact avec les intempéries, à la dose par exemple de 20 à 100 g de dispersion par m^2 de surface à traiter.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (pour comparaison) :

On prépare une émulsion (A) en introduisant dans un malaxeur à bras MEILI de 5 litres :

- 1000 g d'une huile α,ω-(dihydroxy)polydiméthylsiloxane de viscosité 80 000 mPa.s à 25°C ;
- 60 g d'une résine silicone hydroxylée introduite telle quelle, ayant 0,5 % en poids de groupe hydroxyle, constituée 62 % en poids de motifs $CH_3SiO_{1,5}$ et 24 % en poids de motifs $(CH_3)_2SiO$ et 14 % en poids de motifs $(CH_3)_3SiO_{0,5}$; cette résine est soluble dans le toluène et présente une masse moléculaire d'environ 1000 et un rapport molaire CH_3/Si de 1,5 ;
- 45 g de GENAPOL X080, commercialisé par la société HOECHST, qui est un tensioactif non ionique à savoir un alcool gras (à 13 atomes de carbone) polyalcoxylé (à environ 8 motifs d'oxyde d'éthylène) ; et
- 35 g d'eau.

On homogénéise le mélange final obtenu pendant 180 minutes.

L'émulsion A ainsi obtenue présente une taille moyenne de particules de 0,5 µm (500 nm) et un extrait sec de 96,9 % en poids.

Dans le même mélangeur, on incorpore à l'émulsion (A), sous agitation pendant 10 minutes pour chaque additif :

- une dispersion aqueuse de $CaCO_3$ de précipitation à 43,6 % en poids d'extrait sec, constituée de : 280 g de $CaCO_3$ de précipitation, de granulométrie moyenne de 0,07 µm (70 nm), soit un volume équivalent à celui des particules de la charge polymères des exemples suivants, 13 g de dispersant sous forme d'une solution aqueuse contenant 40 % en poids de polyacrylate de sodium et 323 g d'eau ;
- 10 g d'émulsion aqueuse à 38 % en poids de dilaurate de di-n-octylétain, stabilisée par 5 % en poids d'alcool polyvinylique par rapport au sel d'étain ; et
- 22 g d'une solution aqueuse de potasse à 50 % en poids d'extrait sec.

La dispersion finale a un pH de 12 et une teneur en extrait sec de 81,3 % en poids.

Après 4 jours de stockage, on prépare des échantillons qui serviront à mesurer les différentes propriétés recherchées mentionnées ci-après :

Propriétés mécaniques en rupture et élasticité :

On étend à la racle sur une plaque de Téflon la dispersion pour faire des films de 2,5 mm d'épaisseur qu'on laisse sécher pendant 7 jours dans une pièces climatisée (température 23°C ± 2°C ; humidité relative : 55 % ± 5 %).

Sur des éprouvettes H2 découpées dans le film séché on mesure les propriétés suivantes :

- l'allongement à la rupture (AR, en %) et la résistance à la rupture (RR, en MPa) selon les indications de la norme AFNOR-T-46002,
- l'élasticité (E, en %) du mastic par un test de relaxation dans les conditions suivantes : allongement de 100 % de l'échantillon à une vitesse de 300 mm / min, puis relaxation de l'échantillon allongé pendant 15 minutes. L'élasticité en % est évaluée par la formule $100(1-C_{15}/C_0)$ où C_0 et C_{15} sont les contraintes subies par l'échantillon à l'arrêt de l'allongement (C_0) et 15 minutes après (C_{15}). L'élasticité est évaluée sur la moyenne de 3 éprouvettes.

Translucidité :

Une coupelle en verre à fond plat de 4 mm de profondeur est remplie avec la dispersion, puis l'ensemble est séché pendant 10 jours en salle climatisée (température : 23°C ± 2°C; humidité relative : 55 % ± 5 %).

La translucidité de l'échantillon est déterminée par son rapport de contraste (RC, en %) sur fonds noir et blanc. Ce rapport est mesuré avec l'appareil DATACOLOR, commercialisé par la Société du même nom, dans les conditions d'éclairage suivant : éclairage diffus, luminance C_{10} avec filtres anti-UV et anti-brillant. La translucidité est évaluée par le rapport de contraste RC = Y fond noir / Y fond blanc x 100 (%), c'est-à-dire que RC/100 est le rapport des Y (lumière verte) des coordonnées trichromiques de la lumière réfléchie à 90°C par l'échantillon d'élastomère, posé sur des fonds respectivement noir et blanc.

Adhérence :

L'adhérence (A, en Newton) de l'élastomère est estimée par un test de pelage en T, à 180° d'angle, sur un support en verre claire, à la vitesse de 50 mm / min, d'un film de mastic de 25 mm de large, après 7 jours de séchage à 23°C ± 2°C et 55 % ± 5 % d'humidité relative.

Le film de mastic est renforcé par un tissu de polyamide à large maille de type nylon 66 de la façon suivante : on dépose un premier film de 1,5 mm d'épaisseur sur lequel est déroulé la bande polyamide ; une seconde couche de dispersion aqueuse silicone est déposée sur l'ensemble à l'aide d'un racle de 2,5 mm, ce qui conduit à une structure sandwich mastic-polyamide-mastic.

Toutes les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau II ci-après.

EXEMPLE 2 à 7 (selon l'invention) :

On opère comme indiqué ci-avant à l'exemple 1, sauf que maintenant la dispersion aqueuse de $CaCO_3$ est remplacée par 330 g d'un latex (B) de fine granulométrie.

Caractéristiques des nanolatex mis en oeuvre :

TABLEAU I

Exemple	Composition (% en poids)					Extrait Sec (% en poids)	Taille moyenne nm	Tg (°C) (2)	$\bar{n}$ (3)
	MAM	STY	ABu	MAA	VTEO				
2	90	0	0	10	0	30	40	114	1,493
3	35	0	55	10	0	30	40	1	1,480
4	0	0	90	10	0	30	40	- 42	1,472
5	100	0	0	0	0	30	40	105	1,489
6	95	0	0	0	5	30	40	105	1,489

(1) MAM = méthacrylate de méthyle ; STY = styrène ; ABu = acrylate de butyle ; MAA = acide méthacrylique ; VTEO = vinyltriéthoxysilane.

(2) Tg est mesurée par analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry on DSC), selon les indications de la norme AFNOR T 51-5077.

(3) Indice de réfraction $\bar{n}$ du (co)polymère : il est calculé à partir des indices des homopolymères selon la règle d'additivation de GLADSTONE-DALE : $\bar{n}$ polystyrène = 1,591, $\bar{n}$ polyacide acrylique = 1,527, $\bar{n}$ polyméthacrylate de méthyle = 1,485, $\bar{n}$ polyacrylate de butyle = 1,4666.

Mode opératoire général de préparation des nanolatex :

Dans un réacteur de 1 litre en acier inoxydable, muni d'une agitation et d'une double enveloppe à circulation d'eau permettant de réguler la température de l'intérieur du réacteur, on introduit successivement 3 g de laurylsulfate de sodium, 240,3 g d'eau et 0,5 g d'une solution aqueuse à 30 % en poids de persulfate d'ammonium. La température du contenu du réacteur est ensuite portée à 90°C et on introduit ensuite en continu, sur une

période de 2 heures, 100 g du mélange des monomères éthyléniquement insaturés. La dispersion est ensuite refroidie et filtrée.

On obtient un latex gris bleu présentant une teneur en extrait sec de 30 % en poids et une taille moyenne de particules de 0,04 µm (40 nm).

Les dispersions finales, des exemples 2 à 7, obtenues ont un pH de 12 et une teneur en extrait sec de 81,3 %.

Les propriétés des élastomères renforcés avec les nanolatex, ainsi que celles de l'élastomère de référence au carbonate sont rassemblées dans le tableau II suivant :

TABLEAU II

	RC (%)	AR (%)	RR (MPa)	E (%)	A (N)
Exemple 1 (pour comparaison)	100	935	0,75	26,5	0,1
Exemple 2	93,0	930	0,89	29,2	0,5
Exemple 3	88,6	675	0,50	21,3	0,1
Exemple 4	76,3	640	0,33	26,8	0,1
Exemple 5	87,9	935	0,51	30,6	10
Exemple 6	90,0	730	0,77	42,9	15

Par comparaison avec un élastomère renforcé au carbonate, les élastomères renforcés avec les nanolatex ont des propriétés mécaniques comparables sinon meilleures, et sont nettement plus translucides.

REVENDICATIONS

1) Dispersion aqueuse à base de silicones et de (co)polymère(s) organique(s) réticulant, par élimination de l'eau à l'aide d'un séchage dans les conditions ambiantes, en un élastomère à translucidité réglable ayant des propriétés mécaniques élevées, caractérisées en ce qu'elle est dépourvue de toute charge minérale de renfort et qu'elle comprend les constituants suivants :

(A) : une émulsion de type huile-dans-eau à base de 100 parties en poids d'une huile ou d'un polymère α,ω-(dihydroxy)polydiorganosiloxane (A1) et de 1 à 100 parties en poids d'un agent de réticulation organosilicique (A2), ladite émulsion :

- étant stabilisée par au moins un agent tensioactif (A3) choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, et non ioniques et leurs mélanges,
- présentant une taille de particules comprise entre 0,1 µm (100 nm) et 100 µm (100000 nm),
- ayant une teneur en extrait sec d'au moins 60 % en poids ;

(B) : pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 1 à 100 parties en poids d'une dispersion aqueuse d'au moins un (co)polymère organique présentant :

- une taille de particules comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 10 µm (10 000 nm),
- un extrait sec compris entre 10 et 70 % en poids ;

(C) : éventuellement, pour 100 parties en poids d'huile ou polymère (A1), de 0,01 à 5 parties en poids d'un composé métallique catalytique de durcissement ;

ladite dispersion aqueuse ayant et une teneur en extrait sec d'au moins 60 % en poids ;

le réglage de la translucidité du produit élastomère à former se faisant, au niveau de la préparation de la dispersion aqueuse, en ajustant à la (aux) valeur(s) souhaitée(s) : soit la taille des particules de polymère du latex (B) ; soit l'indice de réfraction du polymère constitutif du latex (B) en jouant sur la composition chimique du (co)polymère organique ; soit les deux paramètres précités, taille et indice de réfraction, en même temps.

2) Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les α,ω-(dihydroxy)-polydiorganosiloxanes (A1) doivent avoir une viscosité d'au moins 50 000 mPa.S à 25°C et que les radicaux organiques de ces siloxanes sont des radicaux hydrocarbonés monovalents contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par des groupes cyano ou fluoro.

3) Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent de réticulation (A2) est choisi parmi :

- un organosiliconate,
- une résine microémulsion de résine silsesquinoxane,

- une résine silicone réactive de faible masse moléculaire présentant des groupes alcoxy et acyloxy ;
- une résine silicone de haute masse moléculaire insoluble dans le toluène ;
- une résine silicone hydroxylée présentant par molécule, au moins 2 motifs différents choisis parmi ceux de formules : $R_3SiO_{0,5}$ (M), R_2SiO (D), $RSiO_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), R étant principalement un radical alkyle en C_1 - C_6, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle et une teneur en poids en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10 % ;
- un silane de formule : R_aSiX_{4-a} dans laquelle R est un radical organique monovalent, en particulier méthyle ou vinyle, a est 1 ou 0, X est un groupe condensable et/ou hydrolysable choisi de préférence parmi les groupes alcoxy, acyloxy, cétiminoxy, alkylamino, amido et alcényloxy et leurs divers mélanges possibles.

4) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse (B) est celle contenant des (co)polymères organiques qui sont issus :

- de la (co)polymérisation d'au moins un monomère principal choisi parmi le styrène (a), le butadiène (b), les esters acryliques (c) et les nitriles vinyliques (d),
- certains de ces monomères principaux (a) à (d) pouvant être copolymériser avec jusqu'à 40 % en poids du total des monomères, d'au moins un autre monomère ou composé insaturé choisi dans le groupe formé par :
  - (e) : les esters vinyliques d'acide carboxylique ;
  - (f) : les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques ;
  - (g) : les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques précités sous (f) avec les alcanols ayant de 1 à 4 atomes de carbone et leur dérivé N-substitués ;
  - (h) : les amides des acides carboxyliques insaturés ;
  - (i) : les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium ;
  - (j) : les monomères éthyléniquement insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote, de même que les monomères zwitterioniques ;
  - (k) : les esters des acides (méth)acryliques avec des alcanediols contenant de préférence 2 - 8 atomes de carbone ainsi que les monomères comportant deux doubles liaisons polymérisables ;
  - (l) : le méthacrylate de glycidyle ;
  - (m) : les silanes vinyliques ou acryliques ;
  - (n) : un polyorganosiloxane fonctionnalisé portant au moins une fonction éthyléniquement insaturée susceptible de réagir par voie radicalaire avec un autre monomère éthyléniquement insaturé.

5) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que , dans le but de produire un élastomère à translucidité réglable dans une zone de valeurs moyennes à élevées, on utilise un latex (B) présentant :

- une taille de particules comprise entre 0,01 µm (10 nm) et 0,08 µm (80 nm), et
- un extrait sec compris entre 10 et 50 % en poids.

6) Dispersion selon la revendication 5, caractérisée en ce que :

- la dispersion aqueuse ou latex (B) est celui contenant :
  - les homopolymères acryliques obtenus à partir d'un monomère (c), et
  - les copolymères, obtenus en totalité ou en partie, soit à partir de monomères acryliques (c), soit à partir d'au moins un monomère (c) et d'au moins un autre monomère acrylique pris dans le groupe formé par les monomères (f) pris en tant que acides (méth)acryliques, les monomères (h) pris en tant que dérivés acryliques, et les monomères (k) ; et
- dans le cas de copolymères dérivant en partie de monomères acryliques (c) ou (c) + (f) et/ou (h) et/ou (k), on utilise une quantité de monomères acryliques comprise entre 70 % et 99 % en poids du total des monomères.

7) Dispersion selon la revendication 6, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse (B) est celle contenant des (co)polymères organiques acryliques ayant une température de transition vitreuse Tg comprise entre + 50°C et + 130°C.

8) Dispersion selon la revendication 7, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse (B) est celle contenant des (co)polymères organiques acryliques ayant une Tg comprise entre + 50°C et + 130°C, pour lesquels l'indice de réfraction $\overline{n}$ est compris entre 1,34 et 1,50.

9) Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que , dans le but de produire un élastomère à translucidité réglable dans une zone de valeurs inférieures à celles de la zone de valeurs moyennes à élevées dont on a parlé ci-avant dans la revendication 5, on utilise un latex (B) :

- présentant une taille de particules comprise entre une valeur juste supérieure à 0,08 µm (80 nm) et 10 µm ; et un extrait sec compris entre 30 % et 70 % en poids ; et
- contenant les (co)polymères acryliques définis ci-avant dans la revendication 6.

10) Dispersion aqueuse selon la revendication 9, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse (B) est celle contenant des (co)polymères organiques acryliques ayant une température de transition vitreuse Tg comprise entre + 50°C et + 130°C.

11) Dispersion aqueuse selon la revendication 10, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse (B) est celle contenant des (co)polymères organiques acryliques ayant une Tg comprise entre + 50°C et + 130°C, pour lesquels l'indice de réfraction $\overline{n}$ est compris entre 1,34 et 1,50.

12) Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que le latex B présente une taille de particules comprise entre 0,02 µm (20 nm) et 0,06 µm (60 nm).

13) Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que le latex B présente une taille de particules comprise entre une valeur juste supérieure à 0,08 µm (80 nm) et 2 µm.

14) Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que :

- l'émulsion (A) a une teneur en extrait sec de 80 à 98 % en poids ;
- la dispersion aqueuse finale a une teneur en extrait sec de 80 à 95 % en poids.

15) Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que le composé métallique (C) est un sel d'organoétain se trouvant sous forme d'une émulsion aqueuse.

16) Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse telle que définie dans les revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on ajoute à température ambiante à l'émulsion (A), en premier lieu la dispersion (B), puis le catalyseur métallique de durcissement (C) éventuellement sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion aqueuse et éventuellement le (ou les) additif(s) facultatif(s).

17) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le pH de la dispersion aqueuse finale est réglé à une valeur supérieure à 7 par ajout d'une base minérale forte.

18) Utilisation d'une dispersion aqueuse telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans l'industrie du bâtiment à la réalisation de produits élastomères

silicones translucides consistant en des mastics d'étanchéité et de calfeutrement, des revêtements de protection, et des épidermes de façades.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L83/04 C08L101/00

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)
IPC 6 C08L C08J C09D

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 410 899 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 January 1991 cited in the application see claim 1	1
A	EP 0 049 026 A (DOW CORNING) 7 April 1982 see claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 February 1997	12. 03. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/00891

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
EP 0410899 A	30-01-91	FR 2649115 A	04-01-91
		AT 124432 T	15-07-95
		AU 627328 B	20-08-92
		AU 5789690 A	03-01-91
		CA 2016111 A	29-12-90
		DE 69020450 D	03-08-95
		DE 69020450 T	18-01-96
		ES 2073553 T	16-08-95
		JP 3039359 A	20-02-91
		JP 7086170 B	20-09-95
		US 5360851 A	01-11-94
EP 0049026 A	07-04-82	US 4288356 A	08-09-81
		AT 11557 T	15-02-85
		AU 540551 B	22-11-84
		AU 7221981 A	28-04-82
		CA 1162680 A	21-02-84
		EG 15382 A	30-03-87
		WO 8201190 A	15-04-82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No
PCT/FR 96/00891

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08L83/04 C08L101/00

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)
CIB 6 C08L C08J C09D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 410 899 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 Janvier 1991 cité dans la demande voir revendication 1	1
A	EP 0 049 026 A (DOW CORNING) 7 Avril 1982 voir revendication 1	1

☐ 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

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 Février 1997	12. 03. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs . membres de familles de brevets

D ıde Internationale No
PCT/FR 96/00891

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0410899 A	30-01-91	FR 2649115 A	04-01-91
		AT 124432 T	15-07-95
		AU 627328 B	20-08-92
		AU 5789690 A	03-01-91
		CA 2016111 A	29-12-90
		DE 69020450 D	03-08-95
		DE 69020450 T	18-01-96
		ES 2073553 T	16-08-95
		JP 3039359 A	20-02-91
		JP 7086170 B	20-09-95
		US 5360851 A	01-11-94
EP 0049026 A	07-04-82	US 4288356 A	08-09-81
		AT 11557 T	15-02-85
		AU 540551 B	22-11-84
		AU 7221981 A	28-04-82
		CA 1162680 A	21-02-84
		EG 15382 A	30-03-87
		WO 8201190 A	15-04-82