

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28881 B1**
- (51) Cl. internationale : **C08G 18/38; C08G 18/50; C09D 175/04**
- (43) Date de publication : **03.09.2007**
-
- (21) N° Dépôt : **29786**
- (22) Date de Dépôt : **29.03.2007**
- (30) Données de Priorité : **17.09.2004 EP 04077582.7**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2005/054628 16.09.2005**
- (71) Demandeur(s) : **Akzo Nobel Coatings International B.V., Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL)**
- (72) Inventeur(s) : **STAPPERS, Franciscus Hubertus Maria ; VAN DIJK, Joseph Theodorus Maria**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**
-
- (54) Titre : **COMPOSITION D'ENROBAGE A BASE DE POLYMERISATION DE THYOL-NCO**
- (57) Abrégé : L'INVENTION PORTE SUR UNE COMPOSITION D'ENROBAGE RENFERMANT UN OU PLUSIEURS POLYTHIOLS ET UN OU PLUSIEURS POLYISOCYANATES ET UN CATALYSEUR À BASE LATENTE À ACTIVATION PAR L'HUMIDITÉ, AVEC LE COEFFICIENT D'ÉQUIVALENCE NCO: SH COMPRIS ENTRE 1:2 ET 2:1. LE CATALYSEUR LATENT EST SÉLECTIONNÉ DANS LE GROUPE OXAZOLIDINE, ALDIMINE, KÉTIMINE, ET ÉNAMINE. LE CATALYSEUR LATENT EST PRÉSENT DANS UNE QUANTITÉ POUVANT ATTEINDRE 20 % EN POIDS DE LA SUBSTANCE POLYMÉRISABLE. LA COMPOSITION COMPREND EN OUTRE UN OU PLUSIEURS PHOTO-INITIATEURS PRÉSENTS DANS UNE QUANTITÉ POUVANT ATTEINDRE 4 % EN POIDS DE LA SUBSTANCE POLYMÉRISABLE.

RESUME

L'invention porte sur une composition d'enrobage renfermant un ou plusieurs polythiols et un ou plusieurs polyisocyanates et un catalyseur à base latente à activation par l'humidité, avec le coefficient d'équivalence NCO: SH compris entre 1:2 et 2:1. Le catalyseur latent est sélectionné dans le groupe oxazolidine, aldimine, kétimine, et énamine. Le catalyseur latent est présent dans une quantité pouvant atteindre 20 % en poids de la substance polymérisable. La composition comprend en outre un ou plusieurs photo-initiateurs présents dans une quantité pouvant atteindre 4 % en poids de la substance polymérisable.

COMPOSITION D'ENROBAGE A BASE DE POLYMERISATION DE THYOL-NCO

La présente invention se rapporte à une composition d'enrobage comportant un ou plusieurs polythiols, un ou plusieurs polyisocyanates et un catalyseur basique désactivé.

Les compositions d'enrobage à base de polythiols et de polyisocyanates sont catalysées par des catalyseurs basiques. Pour prévenir une réticulation prématurée, les catalyseurs basiques peuvent être bloqués ou désactivés. Le WO 01/92362 divulgue des compositions à base d'une réticulation de thiol-isocyanate faisant usage d'une base photolatente. Pour durcir de tels enrobages, les couches fraîchement appliquées doivent être irradiées avec un rayonnement actinique aux longueurs d'onde correctes. Ainsi, de tels enrobages sont moins utiles lorsque de grandes surfaces doivent être enrobées, tels les planchers de garages et semblables. En outre, quelques taches de la surface peuvent être plus difficiles à irradier. La vitesse de durcissement de telles taches d'ombre est faible.

L'objectif de l'invention est de fournir une composition d'enrobage qui a une longue durée d'emploi mais une vitesse de durcissement rapide sur tout le substrat, y compris les taches d'ombre.

L'objectif de l'invention est réalisé avec une composition d'enrobage comprenant un ou plusieurs polythiols, un ou plusieurs polyisocyanates, un catalyseur basique désactivé qui est activable par l'humidité. Le rapport d'équivalence du NCO : SH, c'est-à-dire le nombre de groupes NCO par rapport au nombre de groupes SH, est de 1:2 à 2:1.

Les composés basiques activables par l'humidité, comme les oxazolidines, sont généralement réactifs avec des groupes isocyanates. Pour cette raison, de tels composés sont utilisés comme agents de réticulation pour les polyisocyanates. On a constaté avec étonnement que, dans les systèmes de réticulation de thiol-isocyanate, ces composés ne sont pas liés par les groupes isocyanates dans une grande mesure mais fonctionnent plutôt comme catalyseurs pour la réticulation du thiol-isocyanate sous l'influence de l'humidité.

Les oxazolidines sont des composés appropriés réagissant avec l'humidité pour former une base qui est capable de catalyser les réactions SH-NCO. Les oxazolidines appropriées sont par exemple la carbonato-bis-N-éthyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidine, vendue comme Incozol[®] LV, le 2-(3-heptyl)-N-butyl-1,3-oxazolane, vendu comme Incozol[®] 2, et les uréthane bis-oxazolidines, comme celles vendues comme durcisseur Hardener OZ. D'autres composés basiques latents appropriés sont par exemple les énamines,

les cétimines et les aldimines.

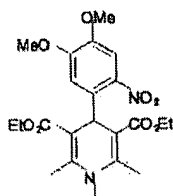
Le catalyseur latent peut être présent en quantité jusqu'à 20% par rapport au poids du matériau durcissable, par exemple de 0.01 à 6%, comme 3.5 à 5%.

5 Dans un autre mode de réalisation, la composition d'enrobage peut également comporter un ou plusieurs photoamorceurs, formant des radicaux sous l'influence de la lumière. On a constaté avec surprise que le séchage est considérablement accéléré, d'environ 2 à 20 fois, même dans les systèmes pigmentaires appliqués en couches épaisses. En particulier, cet effet apparaît
10 lors de l'utilisation de l'oxazolidine comme catalyseur. Le photoamorceur peut être présent par exemple en quantité de 0.01 - 2.0% par rapport au poids du matériau durcissable, par exemple, en quantité de 0.1 à 1.0%.

Les photoamorceurs appropriés sont par exemple le 4-(diméthylamino)benzoate d'éthyle (Speedcure[®] EPD), le benzoate de 2-(diméthylamino)éthyle (Speedcure[®] DMB), le sulfure de 4-benzoyl-4'-méthyl-diphényle (Speedcure[®] BMS), le 2-éthylhexyl-4-diméthylaminobenzoate (Speedcure[®] EHA) ; l'oxyde de 1,3,5-triméthylbenzoyl diphénylphosphine (Speedcure[®] TPO), tous disponibles chez Lambson. Un photoamorceur à utiliser à la lumière visible du jour est
20 par exemple le bis (4-cyclopentadiène-1-yl)-bis [2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phényl]titane (Irgacure[®] 784, Ciba Specialty). D'autres photoamorceurs appropriés incluent les cétones, comme la méthyléthylcétone, le 2,3-butanedione, la 1-hydroxycyclohexyl phénylcétone, le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one, et les cétones aromatiques, par exemple l'acétophénone, le benzophénone, le 4-aminobenzophénone, le 4,4'-diaminobenzophénone, le
25 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, le valérophénone, l'hexanophénone, le o-méthoxybenzophénone, le α -phénylbutyrophenone, le γ -phénylbutyrophenone, le p-morpholinopropiophénone, le dibenzosubérone, le 4-morpholinobenzophénone, le 4-méthoxyacétophénone, le p-diacétylbenzène, le 1,3,5-triacétylbenzène ; les composés à base de benzoïnes, par exemple la benzoïne, l'éther méthylique de benzoïne, l'éther éthylique de benzoïne, la 4-morpholinodésoxybenzoïne ; les composés quinoniques et anthroniques, par exemple l'hydroquinone, l'antraquinone, le naphthoquinone, l'acénaphthènequinone, et le 3-méthyl-1,3-diazo-1,9-benzanthrone ; les
35 composés phénoliques, par exemple le 2,4-dinitrophénol ; les composés phosphiniques comme la triphénylphosphine et la tri-o-tolyphosphine ; les composés azoïques, par exemple l'azobisisobutyronitrile ; les composés de thioxanones y compris par exemple la 2,4-diéthoxythioxanthone, l'isopropylthioxanthone (Speedcure[®] ITX), la 1-chloro-4-propoxythioxanthone (Speedcure[®] CPTX) et la 2-chlorothioxanthone ; et
40 divers autres composés, par exemple le benzile, le benzaldéhyde, le 1-naphtaldéhyde, la α -tétralone, le 2-acétylphénanthrène, le 3-

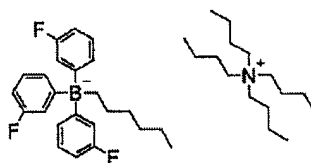
acétylphénanthrène, le 9-acétylphénanthrène, la 10-thioxanthénone, le 3-acétylindole, la 9-fluorénone, la 1-indanone, la 9-xanthénone, la 9-thioxanthénone, le 7-H-benz[de]anthracène-7-one, le 1-acétonaphtone et le 2-acétonaphtone. Alternativement, le photoamorceur peut être un composé
 5 d'oxyde de phosphine, comme l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine (Lucirin[®] TPO, disponible auprès de BASF) ou des composés d'oxyde d'acylphosphine, comme l'oxyde de mono-, bis- ou trisacylphosphine ou leurs mélanges. Un exemple de photoamorceur à base d'oxyde de bisacylphosphine est l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine
 10 (Irgacure[®] 819, disponible chez Ciba Specialty Chemicals) ou l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine (DMBAPO, Irgacure[®] 403, disponible chez Ciba Specialty Chemicals). Des mélanges de différents photoamorceurs peuvent être utilisés.

Selon une variante ou en complément, une ou plusieurs bases photolatentes
 15 peuvent être utilisées, par exemple les bases photolatentes telles divulguées dans le WO 94/28075 et le EP-A 0 882 072. Les bases photolatentes appropriées incluent les 4-(o-nitrophényl) dihydropyridines N-substituées, facultativement substituées par des groupes éther alkylique et/ou ester alkylique, et les photoamorceurs organoborés quaternaires. Un exemple de 4-
 20 (o-nitrophényl) dihydropyridine N-substituée est la nifédipine de N-méthyle (*Macromolecules* 1998, 31, 4798), la nifédipine de N-butyle, l'ester diéthylique de l'acide N-butyle 2,6-diméthyle 4-(2-nitrophényl) 1,4-dihydropyridine 3,5-dicarboxylique, et une nifépidine conformément à la formule suivante



25

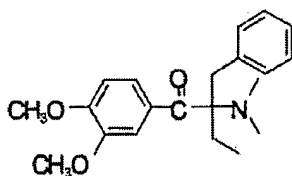
c'est-à-dire l'ester diéthylique de l'acide N-méthyl 2,6-diméthyl 4-(4,5-diméthoxy-2-nitrophényl) 1,4-dihydropyridine 3,5-dicarboxylique. Les exemples de photoamorceurs organoborés quaternaires sont divulgués dans le GB-A-2 307 473, comme



30

Une autre alternative appropriée est une base photolatente appartenant au groupe des α -amino acétophénones. Les exemples de α -amino acétophénones

qui peuvent être utilisés sont le 4-(méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-morpholinoéthane (Irgacure[®] 907 ex Ciba Specialty Chemicals), le (4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylamino propane (Irgacure[®] 369 ex Ciba Specialty Chemicals) ou un α -amino acétophénone conformément à la
5 formule suivante



En plus, on a constaté que pour ces systèmes de durcissement à l'humidité accélérés par la lumière, la durée d'emploi peut être considérablement prolongée par l'ajout d'un acide inorganique (comme l'acide nitrique), même
10 lorsque de petites quantités, par exemple de 0.005 à 0.05% en poids, sont utilisées. L'ajout des petites quantités d'acide influence légèrement le temps de durcissement.

Des polythiols appropriés peuvent être préparés en faisant réagir des composés contenant un groupe hydroxyle avec des acides contenant un
15 groupe thiol, comme l'acide 3-mercaptopropionique, l'acide 2-mercaptopropionique, l'acide thiosalicylique, l'acide mercaptosuccinique, l'acide mercaptoacétique ou la cystéine. Les exemples de composés appropriés contenant un groupe hydroxyle sont les diols, les triols et les tétraols, comme le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, le 2-éthyl-2-propyl-1,3-propanediol, les 1,2-, 1,3- et 1,4-cyclohexanediols, et le cyclohexane diméthanol correspondant, le 1,1,1-triméthylolpropane, le 1,2,3-triméthylolpropane et le pentaérythritol.

Les exemples de composés préparés d'après une telle méthode incluent le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis(2-
25 mercaptoacétate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le triméthylol propane tris(2-mercaptopropionate) et le triméthylol propane tris(2-mercaptoacétate). De bons résultats ont été obtenus avec le triméthylol propane tris(3-mercaptopropionate) et le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate). Un autre exemple d'un composé préparé d'après une
30 telle méthode comprend un noyau polyol hyperramifié basé sur un polyol de départ, par exemple, le triméthylolpropane et l'acide diméthylol propionique. Ce polyol est par la suite estérifié avec l'acide 3-mercaptopropionique et l'acide isononanoïque. Ces méthodes sont décrites dans le EP-A-0 448 224 et le WO 93/17060.

35 D'autres synthèses de préparation de composés comprenant des polythiols impliquent :

- la réaction d'un halogénure d'aryle ou d'alkyle avec du NaHS pour introduire un groupe thiol pendant dans les composés alkyles et aryles, respectivement ;
- la réaction d'un réactif de Grignard avec du soufre pour introduire un groupe thiol pendant dans la structure ;
- la réaction d'un polymercaptan avec une polyoléfine conformément à une réaction d'addition de Michaël, une réaction nucléophile, une réaction électrophile ou une réaction radicale ;
- la réaction d'un alcool à fonctionnalité thiol et d'un composé à fonctionnalité isocyanate, et
- la réduction des bisulfures.

Le polythiol peut par exemple avoir un ou plusieurs groupes hydroxyles et une structure conformément à la formule suivante : $T[(C_3N_6O)_nCH_2CHOHCH_2SH]_3$, T étant un triol comme le triméthylolpropane ou le glycérol. Un exemple d'un tel composé est vendu par Henkel sous la marque déposée Henkel Capcure[®] 3/800.

Alternativement, le polythiol peut par exemple être une résine ayant une résine polyester, une résine polyuréthane, une résine polyacrylate ou une résine polyéther comme squelette. Ces composés réactifs aux isocyanates peuvent également comporter des groupes hydroxyles.

Le polythiol peut par exemple être un polyester préparé à partir (a) d'au moins un acide polycarboxylique ou de dérivés réactifs de celui-ci, (b) d'au moins un polyol et (c) d'au moins un acide carboxylique à fonctionnalité thiol. De préférence, les polyesters possèdent une structure ramifiée. Les polyesters ramifiés sont conventionnellement obtenus par la condensation des acides polycarboxyliques ou des dérivés réactifs de ceux-ci, tels les anhydrides correspondants ou les esters d'alkyles inférieurs, avec des polyalcools, lorsqu'au moins un des réactifs a une fonctionnalité d'au moins 3. Les exemples d'acides polycarboxyliques appropriés ou de dérivés réactifs de ceux-ci sont l'acide tétrahydrophthalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'acide hexahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'acide méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique, le diméthylcyclohexane dicarboxylate, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 5-tert-butyl isophtalique, l'anhydride trimellitique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide succinique, l'anhydride succinique, l'anhydride dodécénylsuccinique, le succinate diméthylque, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'adipate diméthylque, l'acide azélaïque, et leurs mélanges. Les exemples de polyols appropriés incluent le triméthylolpropane, le

triméthyloléthane, le glycérol, le 1,2,6-hexanetriol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, 1,3-propylèneglycol, le 2-méthylpropane-1,3-diol, le néopentylglycol, le 2-butyl-2-éthyl-1,3-propane diol, le cyclohexane-1,4-diméthylol, le monoester de néopentylglycol et l'acide hydroxypivalique, le
5 bisphénol A hydrogéné, le 1,5-pentanediol, le 3-méthyl-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 2,2,4-triméthyl pentane-1,3-diol, l'acide diméthylolpropionique, le pentaérythritol, le di-triméthylolpropane, le dipentaérythritol et leurs mélanges. Les exemples d'acides organiques à fonctionnalité thiol incluent l'acide 3-mercaptopropionique, l'acide thio-salicylique, l'acide
10 mercatosuccinique, l'acide mercaptoacétique, la cystéine et leurs mélanges. Facultativement, les acides monocarboxaliques et les monoalcools peuvent être utilisés dans la préparation des polyesters. De préférence, les acides C₄-C₁₈ monocarboxyliques et les monoalcools C₆-C₁₈ sont utilisés. Les exemples d'acides C₄-C₁₈ monocarboxyliques incluent l'acide pivalique, l'acide
15 hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide décanoïque, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide isostéarique, l'acide hydroxystéarique, l'acide benzoïque, l'acide 4-tert-butylbenzoïque, et leurs mélanges. Les exemples de monoalcools C₆-C₁₈ incluent le cyclohexanol, le 2-
20 éthylhexanol, l'alcool stéarique et le 4-tert-butyl cyclohexanol.

Alternativement, le polythiol peut être un polyacrylate à fonctionnalité thiol. Un tel polyacrylate peut être dérivé de monomères (méth)acryliques comme l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de butyle, un dérivé vinylole comme le styrène, et facultativement de monomères
25 acryliques à fonctionnalité hydroxy, comme le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'hydroxybutyle et semblables ou leurs mélanges ; les termes (méth)acrylate et acide (méth)acrylique désignent à la fois le méthacrylate et l'acrylate et l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, respectivement. Le groupe thiol est
30 introduit par le produit réactionnel de l'isocyanate de diméthyl-m-isopropényl-benzyle et du mercaptoéthanol. Alternativement, le méthacrylate de glycidyle est introduit dans le polymère afin de préparer un polyacrylate à fonctionnalité époxy. Les groupes époxy sont ensuite mis à réagir avec des acides organiques à fonctionnalité thiol comme susmentionné. Le
35 polyacrylate est préparé par des méthodes conventionnelles, par exemple, par la lente addition de monomères appropriés à une solution d'un amorceur de la polymérisation approprié, tel un amorceur azoïque ou peroxyde.

Les compositions d'enrobage de l'invention incluent également des diluants à fonctionnalité dithiol, trithiol ou thiol supérieur, comme l'éthane dithiol ou le
40 sulfure de bis-bêta-mercaptop-éthyle. Une préférence est conférée à l'utilisation de composés à fonctionnalité thiol à poids moléculaire plus élevé,

qui peuvent être obtenus par la réaction d'un composé à fonctionnalité polythiol avec un polyisocyanate.

Les polyisocyanates organiques appropriés incluent des polyisocyanates polyfonctionnels, de préférence libres, avec une fonctionnalité moyenne NCO de 2.5 à 5, et peuvent être (cyclo)aliphatiques, araliphatiques ou aromatiques de nature. Le polyisocyanate organique peut être bloqué. Le polyisocyanate peut inclure les dérivés de biuret, d'uréthane, d'urétdione, et d'isocyanurates. Les exemples de ces polyisocyanates organiques incluent le 1,6-diisocyanatohexane, le diisocyanate d'isophorone, le 2,4-toluène diisocyanate, le 2,6-toluène diisocyanate, le diisocyanate de diphenylméthane, le 4,4'-bis(isocyanato-cyclohexyl)méthane, le 1,4-diisocyanatobutane, le 1,5-diisocyanato-2,2-diméthylpentane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diisocyanatohexane, le 1,10-diisocyanatodécane, le 4,4-diisocyanato-cyclohexane, le diisocyanate de 2,4-hexahydrotoluène, le diisocyanate de 2,6-hexahydrotoluène, le norbomane diisocyanate, le diisocyanate de 1,3-xylylène, le diisocyanate de 1,4-xylylène, le 1-isocyanato-3-(isocyanatométhyl)-1-méthyl cyclohexane, le diisocyanate de m- $\alpha,\alpha-\alpha'$, α' -tétraméthyl xylylène, les dérivés de ceux-ci et leurs mélanges. Normalement, ces produits sont liquides à la température ambiante et largement commercialisés. Les agents de durcissement de type isocyanate particulièrement appropriés sont les triisocyanates et les adducts. Les exemples de ces derniers sont le 1,8-diisocyanato-4-(isocyanatométhyl) octane, l'adduct de 3 moles de diisocyanate de toluène à 1 mole de triméthylolpropane, le trimère isocyanurate du 1,6-diisocyanatohexane, le trimère isocyanurate du diisocyanate d'isophorone, le dimère urétdione du 1,6-diisocyanatohexane, le trimère biuret du 1,6-diisocyanatohexane, l'adduct de 3 moles de diisocyanate de m- $\alpha,\alpha-\alpha'$, α' -tétraméthylxylylène à 1 mole de triméthylolpropane, et leurs mélanges. On préfère les trimères cycliques (isocyanurates) et les urétdiones de diisocyanate de 1,6-hexane et de diisocyanate d'isophorone. Ces composés contiennent habituellement de petites quantités de leurs homologues supérieurs.

Facultativement, un composé à fonctionnalité hydroxyle, comportant au moins deux groupes à fonctionnalité hydroxyle, peut être présent dans le matériau durcissable. Le composé à fonctionnalité hydroxyle, comportant au moins deux groupes à fonctionnalité hydroxyle, peut être choisi parmi les polyols de polyester, les polyols de polyéther, les polyols de polyacrylate, les polyols de polyuréthane, l'acétobutyrate de cellulose, les résines époxy à fonctionnalité hydroxyle, les alkydes, et les polyols dendrimériques comme décrit dans le WO 93/17060. Egalement, les oligomères et les monomères à fonctionnalité hydroxyle, comme l'huile de ricin et le triméthylolpropane, peuvent être inclus. Un polyol convenable est le polyol d'acrylate, comme par exemple Setalux[®]1157 disponible chez Nuplex.

Le polyisocyanate peut être mélangé avec les polythiols par toute technique convenable. Cependant, une simple agitation suffit habituellement. Parfois, il peut être utile de diluer le polyisocyanate avec un dissolvant organique comme l'acétate d'éthyle ou l'acétate de 1-méthoxy-2-propyle afin de réduire sa viscosité.

La durée d'emploi de la composition d'enrobage à la température ambiante dépasse habituellement un quart d'heure, par exemple plus d'une demi-heure, jusqu'à 5 heures environ ou même plus, en fonction des catalyseurs utilisés et de leurs quantités et en fonction du fait si des acides bloquants sont utilisés ou non.

La composition conformément à la présente invention peut être une composition à base de solvant ou une composition sans solvant. Puisque la composition est éventuellement composée d'oligomères liquides, elle convient particulièrement à l'utilisation comme une composition à haut extrait sec ou une composition sans solvant. La composition d'enrobage peut être également utilisée dans les compositions d'enrobage en poudre et les compositions de couchage par fusion. De préférence, la teneur théorique de la composition en composés organiques volatils (VOC) est inférieure à environ 450 g/l, fort préférablement inférieure à environ 350 g/l, le mieux inférieure à environ 250 g/l, ou même inférieure à environ 100 g/l.

Les compositions d'enrobage peuvent comprendre aussi d'autres ingrédients, additifs ou auxiliaires, comme les pigments, les colorants, les émulsifiants (les surfactants), les agents de dispersion de pigment, les photosensibilisateurs, les agents d'unisson, les anticratères, les antimoussants, les agents antiaffaissement, les stabilisants thermiques, les absorbeurs UV, les antioxydants et les charges.

La composition d'enrobage de la présente invention peut être appliquée sur tout substrat. Le substrat peut être, par exemple, un métal, un plastique, le bois, le verre, la céramique ou une autre couche à revêtir. L'autre couche peut être constituée de la composition d'enrobage de la présente invention ou peut être une composition d'enrobage différente. Les compositions d'enrobage de la présente invention servent en particulier comme revêtement du plancher, par exemple sur les planchers en béton ou comme enrobage de réparation, par exemple comme peinture primaire réactive ou comme enduit lustré, pour les véhicules, comme les voitures, les trains, les avions et semblables.

Les compositions d'enrobage peuvent être appliquées par des moyens conventionnels comme par un pistolet de pulvérisation, au pinceau ou au rouleau ; la pulvérisation étant préférée. Les températures de durcissement sont généralement comprises entre 0 et 100°C, par exemple, entre 0 et 30°C.

L'invention est illustrée davantage par les exemples suivants. Dans ces exemples, les compositions énumérées ci-dessous sont disponibles comme indiqué.

Actilane [®] 411	acrylate, vendu par Akzo Nobel Chemicals ;
Aerosil [®] R 972	silice modifiée hydrophobiquement, vendue par Degussa ;
Ancamine [®] K54	tris-(diméthylaminométhyl)phénol, vendu par Air Products ;
ASP 600	aluminosilicates hydratés, vendus par Engelhard ;
Autobase [®] Plus	couche de fond dans la réparation de voitures, vendue par Akzo Nobel Car Refinishes ;
Byk [®] 306	surfactant, vendu par Byk ;
Colour Black FW2	noir de charbon, vendu par Degussa ;
Desmodur [®] DN	polyisocyanate, vendu par Bayer ;
Desmodur [®] E14	polyisocyanate, vendu par Bayer ;
Disperbyk [®] 110	dispersant, vendu par Byk ;
Hardener OZ	uréthane bis-oxazolidine, vendue par Bayer ;
Incozol [®] LV	carbonato-bis-N-éthyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidine, vendue par Industrial Copolymers Limited
Incozol [®] 2	2-(3-heptyl)-N-butyl-1,3-oxazolane, vendu par Industrial Copolymers Limited ;
Irgacure [®] 784	photoamorceur, vendu par Ciba Specialty Chemicals ;
Speedcure [®] BMS	photoamorceur, vendu par Lambson ;
Tipure [®] R 902	dioxyde de titane, vendu par DuPont ;
Tolonate [®] HDT LV	polyisocyanate, vendu par Rhodia ;
Vestamin [®] A 139	aldimine, vendue par Degussa-Hüls ;
Zeospheres [®] W-210	microsphères céramiques, disponibles auprès de 3M.

5 Dans les exemples, toutes les quantités des contenus sont données en grammes, sauf indication contraire.

Les méthodes d'essai suivantes sont utilisées :

Durée d'emploi	temps durant lequel le système peut être appliqué au pinceau après le mélange des composants ;
10 Temps de séchage	la composition d'enrobage est appliquée sur une plaque en verre avec une barre d'étirage. L'épaisseur de la couche est 125 µm, la température est 20°C. Le séchage est testé au moyen d'un enregistreur du temps de séchage BK Drying Recorder. Les résultats sont classifiés comme suit :
15	Phase 1 : la ligne tracée par l'aiguille se referme de nouveau ("temps ouvert") ; Phase 2 : l'aiguille trace une ligne droite dans la peinture qui ne se referme pas de nouveau ("temps hors poisse") ;
20	Phase 3 : l'aiguille trace une ligne éraflée ("hors

poussière");

Phase 4 : l'aiguille ne laisse pas d'éraflure ("temps hors rayure").

- 5 Viscosité mesurée en utilisant un rhéomètre (Rheolab MC1, spindle : Z2 DIN) ; après 15 minutes au repos, la viscosité est mesurée pendant 1 minute avec une vitesse de 150 rotations par minute. Ce programme est répété plusieurs fois.

Exemple 1

- 10 Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et l'oxazolidine à 6% (Hardener OZ).

- 15 Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 60 minutes (à 85% HR), la viscosité dans la boîte à ce moment est : 0.13 Pa.s. La durée d'emploi est 3 heures.

Exemple 2

- 20 Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et l'oxazolidine à 6% (Incozol[®] 2).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est : 20 minutes (à 85% HR), la viscosité à ce moment est : 0.25 Pa.s.

- 25 Exemple 3

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et l'oxazolidine à 6% (Incozol[®] LV).

- 30 Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est : 80 minutes (à 85% HR), la viscosité à ce moment est : 0.10 Pa.s.

Exemple 4

- 35 A la formulation de l'exemple 1, Speedcure[®] BMS à 1% est ajouté. L'échantillon est appliqué sur un panneau et le panneau est irradié avec une lampe UVA à 20 cm (UVAHAND-250, 35 mW/cm²). Le temps de durcissement en phase 4 est réduit à 10 minutes. La durée d'emploi n'est pas

affectée par l'ajout de Speedcure[®] BMS et dure 3 heures.

Exemple 5

A la formulation de l'exemple 1, Speedcure[®] BMS à 1%, TiO₂ à 10% (Tipure[®] R902-38), et une substance organique noire à 1% (Colour Black FW2) sont ajoutés. L'échantillon est appliqué sur un panneau et le panneau est irradié avec une lampe UVA à 20 cm. Le temps de durcissement en phase 4 est réduit à 20 minutes.

Exemple 6

A la formulation de l'exemple 1, Irgacure[®] 784 à 1% est ajouté. L'échantillon est appliqué sur un panneau et le panneau est irradié avec une lampe de construction à 1000 W à 50 cm. Le temps de durcissement en phase 4 est réduit à 3 minutes. La durée d'emploi n'est pas affectée par l'ajout d'Irgacure[®] 784.

Exemple 7

A la formulation de l'exemple 4, du HNO₃ à 0.03% est ajouté. L'échantillon est appliqué sur un panneau et le panneau est irradié avec une lampe UVA à 20 cm. Le temps de durcissement en phase 4 dure 10 minutes. La durée d'emploi est doublée.

Exemple 8

Une composition d'enrobage bicomposant, sans solvant, est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et Speedcure[®] BMS à 1%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et l'oxazolidine à 2% (Incozol[®] LV). L'échantillon est appliqué sur un panneau et le panneau est irradié avec une lampe UVA à 20 cm. Le temps de durcissement en phase 4 est 20 minutes (à 60% HR). La durée d'emploi est 45 minutes.

Exemple 9

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Desmodur[®] E14, Bayer) et l'oxazolidine à 6% (Hardener OZ).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 1.5 heures (à 60% HR), la durée d'emploi est 2 heures.

Exemple 10

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate

de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Desmodur[®] DN) et l'oxazolidine à 6% (Hardener OZ).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 1.5 heures (à 60% HR), la durée d'emploi est 2 heures.

Exemple 11

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate de butyle à 40%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et la cétimine à 6% (Vestamin[®] A 139).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 2.0 heures (à 60% HR), la durée d'emploi est 2 heures.

Exemple comparatif 1

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol, l'acétate de butyle à 15% et la triphénylphospine à 0.25%. Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV) et l'acrylate à 2% (Actilane[®] 411).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 1.5 heures (à 20°C et 85% de RV), la durée d'emploi est 30 minutes.

Exemple comparatif 2

Une composition d'enrobage bicomposant est préparée. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol, l'acétate de butyle à 15% et l'Ancamine[®] k54 à 0.05% (Air Products). Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV, Rhodia).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. Le temps de durcissement en phase 4 est 3.0 heures (à 20°C et 85% de RV), la durée d'emploi est 20 minutes.

Exemple 12

Un revêtement de plancher tricomposant préparé comprend un composant A thiol, un composant B isocyanate et un composant catalyseur C. Le composant A contient 83% en poids de tétra (3-mercaptopropionate) de pentaérythritol, 16.5% en poids de TiO₂ (Tipure[®] R 902) et environ 0.5% en poids d'un agent anti-moussant à base de silicone (Byk[®] A-525). Une pâte pigmentaire est également ajoutée au composant A, en toute quantité souhaitée. Si une pâte pigmentaire noire est utilisée, la pâte doit contenir, pour

1 partie en poids (pbw) de charbon noir (Farbruss FW2), 20 parties en poids de tétra (3-mercaptopropionate) de pentaérythritol, 0.2 partie en poids d'agent anti-moussant Byk[®] A-525 et 0.04 partie en poids de méthyl-di-éthanolamine afin de neutraliser l'acidité. Le composant B contient 100% d'isocyanurate de diisocyanate d'hexaméthylène (Tolonate[®] HDT-LV2). Le composant C contient 120 parties en poids de sable, 15 parties en poids de sable quartzueux et 1- 4% en poids d'Incozol[®] 2.

Les composants A et B sont mélangés selon un rapport A : B = 48 : 52 et appliqués sur un substrat en béton. Le composant C à base de sable est ensuite saupoudré sur la couche fraîchement appliquée pour catalyser la réticulation de NCO-SH. Une seconde couche de composants A + B est appliquée après avoir saupoudré le sable sur la première couche.

Exemple 13

Un enduit lustré bicomposant est préparé. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol, 0.8% en poids (sur la base du poids total de liant solide) de Speedcure[®] BMS, 14.6% en poids (sur la base du poids total de liant solide) d'acétate de butyle et un additif pour réduire la tension superficielle (Byk[®] 306).

Le second composant comprend un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV), 7.7% (sur la base de liant solide total) de xylène et 5.2% (sur la base de liant solide total) d'oxazolidine (Hardener OZ, Bayer).

Les composants sont stœchiométriquement mélangés avant l'application. La durée d'emploi est 20 minutes. L'échantillon est utilisé pour appliquer un enduit lustré (60 µm approximativement) sur des panneaux avec une couche de fond à base de solvant bleu (Halcyon Blue M.2c) (Autobase[®] Plus de Akzo Nobel Car Refinishes). Après 3 minutes d'évaporation, ces panneaux sont irradiés avec une lumière UVA à partir de 4 tubes TL-10R (Philips lightning : 11-13 mW/cm²). Le temps de durcissement à cœur de l'enduit lustré est 14 minutes (à 45% HR). Le temps de durcissement à cœur de ces panneaux sans UV (durcissement à l'ombre) est 90 minutes approximativement (à 45% HR).

Exemple 14

L'exemple 13 est répété, mais 4% (en poids) d'oxazolidine est ajouté à la couche de fond à base de solvant. Après le séchage de la couche de fond, la composition bicomposant de l'exemple 1 est utilisée afin d'appliquer un enduit lustré de 60 µm sur cette couche de fond. Après l'évaporation, le panneau est irradié par une lumière UVA. Le durcissement à cœur est accéléré de 14 à 9 minutes.

Exemple 15

Une peinture primaire UV bicomposant est faite avec une concentration

5 pigmentaire volumique PVC de 30. Le premier composant comprend le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol, l'acétate d'isobutyle, 0.3% en poids (sur la base du poids total de liant solide) de Disperbyk[®] 110, 52.8% en poids (sur la base du poids total de liant solide) de Zeeospheres[®] W-210 (disponible chez 3M), Aerosil[®] R 972 (disponible chez Degussa) et 35.9% en poids (sur la base du poids total de liant solide) d'ASP 600 (disponible chez Engelhard corp.). Ces matières solides sont moulues avec le 3-mercaptopropionate de pentaérythritol et l'acétate d'isobutyle à l'aide d'un dissolvant à 20 µm. A la fin, 0.7% en poids (sur la base du poids total de liant solide) de Byk 306 est
10 ajouté.

Le second composant contient un polyisocyanate (Tolonate[®] HDT LV), un xylène, 5.6% poids (sur la base du poids total de liant solide) d'oxazolidine (Hardener OZ, Bayer) et 0.7% poids (sur la base du poids total de liant solide) de Speedcure[®] BMS.

15 Les composants sont mélangés (le rapport d'équivalence SH:NCO = 100:125) avant l'application. La durée d'emploi est 20 minutes approximativement. La composition d'enrobage est appliquée sur du fer blanc avec une barre d'étirage. L'épaisseur de la couche (à sec) est 110-120 µm. Après 3 minutes d'évaporation, ces panneaux sont irradiés avec une lumière UVA. Le temps
20 de durcissement à cœur de la peinture primaire est 15 minutes (à 45% HR). L'enrobage est bon à poncer en 60 minutes. Le temps de durcissement à cœur de ces panneaux sans UV (durcissement à l'ombre) est approximativement 60 minutes (à 45% HR). Après 3 heures, le ponçage est raisonnable.

25

30

REVENDICATIONS

1. Une composition d'enrobage comprenant un ou plusieurs polythiols et un ou plusieurs polyisocyanates et un catalyseur basique latent qui est activable par l'humidité, où le rapport d'équivalence NCO : SH est de 1:2 à 2:1.
2. Une composition d'enrobage conformément à la revendication 1, qui se caractérise par le fait que le catalyseur latent est choisi du groupe comprenant l'oxazolidine, l'aldimine, la cétimine et l'énamine.
3. Une composition d'enrobage conformément à la revendication 1 ou 2, qui se caractérise par le fait que le catalyseur désactivé est présent en quantité jusqu'à 20% par rapport au poids du matériau durcissable, par exemple 0.01 - 10% en poids ou 0.9 - 6% en poids.
4. Une composition d'enrobage conformément à l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que la composition comporte également un ou plusieurs photoamorceurs.
5. Une composition d'enrobage conformément à la revendication 4, qui se caractérise par le fait que le photoamorceur est présent en quantité jusqu'à 4% par rapport au poids du matériau durcissable, de préférence de 0.001 à 1.2% en poids.
6. Une composition d'enrobage conformément à l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que la composition comprend une combinaison d'oxazolidine et d'un photoamorceur.
7. Une composition d'enrobage conformément à l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que la composition comprend un acide inorganique, par exemple l'acide nitrique.
8. L'utilisation de la combinaison d'oxazolidine et d'un photoamorceur comme catalyseur dans une composition d'enrobage catalysée par une base.
9. L'utilisation de la composition d'enrobage conformément à l'une des revendications 1 - 7 comme peinture primaire dans la réparation des voitures ou comme enduit lustré dans la réparation des voitures.
10. L'utilisation d'une composition d'enrobage conformément à l'une des revendications 1 - 7 comme enrobage pour les planchers en béton.

Nombre de lignes : 588