

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 660 662

②1 N° d'enregistrement national : **90 04505**

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 F 220/28; C 08 J 3/24; C 08 L 33/14; C 09 D 133/14; B 32 B 11/04/(C 08 F 220/28, 220:26, 220:22, 220:08, 220:06, 220:58)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.04.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 11.10.91 Bulletin 91/41.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite NORSOLOR — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Legros Robert, Wiegert Bernard et Tripette Claude.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Atochem Dept Propriété Industrielle.

⑤4 Nouveaux copolymères acryliques et leur application au revêtement de matériaux bitumineux.

⑤7 Ce polymère comprend, pour 100 parties en poids: de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate de polyoxyéther, de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle fluoré, de 60 à 95 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alcoxyalkyle, et de 1 à 6 parties en poids d'anhydride acrylique ou méthacrylique. L'invention porte également sur un procédé de revêtement de matériau bitumineux caractérisé en ce que ledit matériau est revêtu d'au moins une couche d'au moins une formulation comprenant une dispersion aqueuse de copolymère acrylique ci-dessus.

FR 2 660 662 - A1



NOUVEAUX COPOLYMERES ACRYLIQUES ET LEUR APPLICATION AU
REVETEMENT DE MATERIAUX BITUMINEUX

La présente invention se rapporte à de nouveaux
copolymères acryliques utiles pour le revêtement de
5 matériaux bitumineux.

Les matériaux bitumineux sont bien connus comme
produits d'étanchéité dans l'industrie du bâtiment et du
génie civil, où ils sont utilisés notamment pour assurer
l'étanchéité de surfaces minérales et d'éléments
10 métalliques soumis à l'humidité tels que terrasses,
pipelines, structure off-shore. Ils sont également bien
connus dans l'industrie des travaux publics sous forme
d'enrobés bitumineux épandus sur les routes, chaussées,
pistes d'aéroport, etc. Dans ces différentes applications,
15 un inconvénient bien connu des matériaux bitumineux
consiste dans la difficulté de les recouvrir d'une peinture
ou d'un revêtement capable d'empêcher leur dégradation sous
l'effet du rayonnement solaire et de modifier leur aspect
esthétique et en particulier capable de remplacer leur
20 couleur noire par une couleur plus claire au choix de
l'utilisateur. Dans beaucoup de domaines de l'architecture
et en particulier de la décoration des bâtiments, cet
inconvénient a été la cause du remplacement des matériaux
bitumineux par d'autres produits d'étanchéité plus onéreux
25 mais dont l'aspect esthétique peut être modifié sans
difficulté. Dans le domaine des travaux publics, une
application bien connue de la peinture des matériaux
bitumineux consiste dans les revêtements de signalisation
de passages protégés pour piétons placés en travers des
30 chaussées. Dans cette application, les difficultés
d'adhésion de la peinture sur le matériau bitumineux
entraînent, notamment sous l'effet combiné des intempéries
et de la circulation des véhicules, l'obligation de
procéder très fréquemment à la réfection des ces
35 revêtements de signalisation.

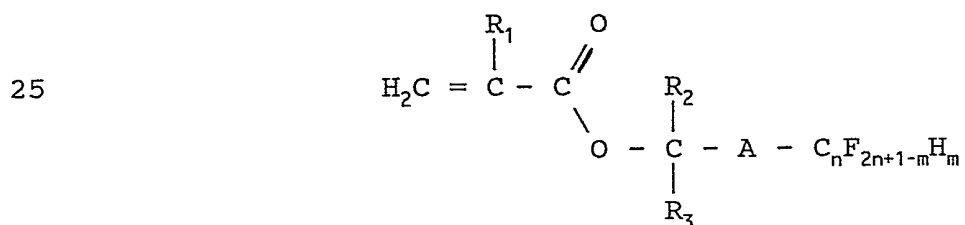
Le but que se fixe la présente invention
consiste en conséquence à proposer un nouveau revêtement de

matériau bitumineux susceptible d'être lui-même recouvert d'un revêtement de finition, capable d'adhérer durablement audit matériau bitumineux (même sous l'action prolongée des intempéries) et capable d'éviter substantiellement le jaunissement de la couche de finition par migration ou exsudation des composés polyaromatiques et/ou des huiles fluxantes (chrysène) du matériau bitumineux vers l'extérieur.

En vue de résoudre le problème ainsi posé, un premier objet de la présente invention consiste donc en de nouveaux copolymères acryliques comprenant, pour 100 parties en poids :

- de 2 à 30 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate de polyoxyéther,
- 15 - de 2 à 30 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle fluoré,
- de 60 à 95 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alcoxyalkyle, et
- de 1 à 6 parties environ en poids d'anhydride acrylique ou méthacrylique.

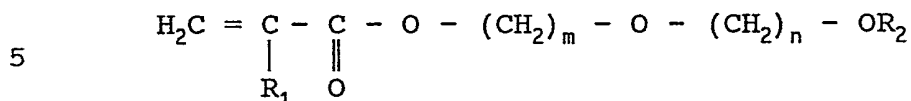
On entend par (méth)acrylates d'alkyle fluorés les composés de formule :



30 où :

- R_1 est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène ;
- R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis parmi H, CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et CF_3 ;
- A est choisi parmi CF_2 et CFH ;
- 35 - n est compris entre 1 et 19 ;
- m est compris entre 0 et n.

On entend par (méth)acrylate de polyoxyéther un composé de formule :

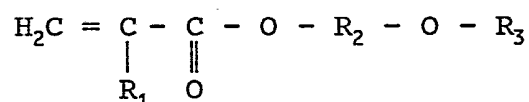


dans laquelle :

- R_1 est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène :
- R_2 est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 18 atomes
10 de carbone ;
- $1 \leq m \leq 20$ et $1 \leq n \leq 20$.

Comme exemple de tel composé on peut citer l'acrylate d'éthyldiglycol.

On entend par (méth)acrylate d'alcoxyalkyle un
15 composé de formule :



20 dans laquelle :

- R_1 est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène :
- R_2 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant
de 1 à 6 atomes de carbone ; et
- R_3 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant
25 de 1 à 6 atomes de carbone.

Comme exemple de tels composés on peut citer l'acrylate et le méthacrylate de méthoxyméthyle, d'éthoxyéthyle, d'éthoxyméthyle, de méthoxyéthyle, d'isopropoxyméthyle et d'isopropoxyéthyle.

30 Les copolymères selon l'invention peuvent se présenter en dispersion aqueuse, l'extrait sec (teneur en matières solides) de ladite dispersion pouvant atteindre jusqu'à 65% environ en poids. La taille de particules de la dispersion aqueuse (déterminée par turbidimétrie) peut
35 être comprise entre 0,05 et 0,5 μm environ. La viscosité Brookfield à 20°C d'une dispersion aqueuse de copolymère

selon l'invention peut être généralement comprise entre 30 et 300 mPa.s.

Les copolymères acryliques selon l'invention peuvent en outre comprendre, pour 100 parties en poids, jusqu'à 5 parties environ d'acide acrylique et/ou jusqu'à 3 parties environ d'au moins un monomère réticulant de préférence choisi parmi les N-hydroxyalcoylamides des acides acrylique et méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le divinylbenzène et les oligoacrylates et oligométhacrylates de polyols tels que notamment le triéthylèneglycol di(méth)acrylate, l'éthylèneglycol diméthacrylate, le tétraéthylèneglycol di(méth)acrylate, le polyéthylèneglycol 200 di(méth)acrylate, le 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, le néopentylglycol di(méth)acrylate, le 1,3-butylèneglycol di(méth)acrylate, le diéthylèneglycol di(méth)acrylate, le triméthylolpropane tri(méth)acrylate, le di(méth)acrylate de bisphénol A éthoxylé, le tétraacrylate de pentaérythritol, le tripropylèneglycol diacrylate, le dipentaérythritol hydroxypentaacrylate, le triacrylate de trihydroxyéthylisocyanurate et le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé.

Un second objet de la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un copolymère tel que décrit précédemment comprenant la polymérisation de monomères en émulsion dans l'eau, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids le mélange de monomères à polymériser comprend :

- de 2 à 30 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate de polyoxyéther,
- 30 - de 2 à 30 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle fluoré,
- de 60 à 95 parties environ en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alcoxyalkyle,
- de 1 à 6 parties environ en poids d'anhydride acrylique ou méthacrylique,
- 35 - de 0 à 5 parties environ en poids d'acide acrylique, et

- de 0 à 3 parties environ en poids d'au moins un monomère réticulant tel que décrit ci-dessus.

La polymérisation est généralement effectuée à une température comprise entre 55°C et 90°C environ, en
5 présence d'au moins un initiateur capable de générer des radicaux libres, pendant une durée de 2 à 8 heures environ.

L'initiateur de polymérisation peut être notamment choisi parmi les persulfates, les peroxydes, les hydroperoxydes et les composés diazoïques ; lorsqu'un
10 persulfate de métal alcalin est choisi, il peut être utilisé en combinaison avec un réducteur choisi parmi les polyhydroxyphénols, le sulfite et le bisulfite de sodium, le diméthylaminopropionitrile, les diazomercaptans et les ferricyanures. L'initiateur et, le cas échéant, le
15 réducteur sont utilisables à raison de 0,1 à 2% chacun en poids par rapport à l'ensemble des monomères présents.

Comme il est connu, le procédé selon l'invention peut se dérouler en présence d'au moins un agent dispersant anionique, cationique ou non ionique, dont
20 on utilise habituellement de 0,5 à 10% en poids par rapport à l'ensemble des monomères présents. Comme exemples d'agents dispersants utilisables lors de la mise en oeuvre d'un procédé de polymérisation selon la présente invention, on peut notamment citer des sels de métal alcalin et
25 d'ammonium d'alcoyl-, aryl-, alcaryl- et aralcoyl-sulfonates et -sulfates ou de polyéther-sulfates ; les phosphates et phosphonates correspondants ; et des acides gras, esters, alcools, amines, amides et alcoylphénols éthoxylés.

30 Il peut en outre être avantageux d'effectuer la polymérisation en présence de 0,1 à 0,5 partie d'un tampon tel que le bicarbonate de sodium.

Comme il est bien connu dans ce domaine de la technique, le pH de la dispersion aqueuse obtenue par le
35 procédé selon l'invention peut être ajusté à la valeur désirée par l'addition d'alcali ou d'amine. Si désiré, le copolymère selon l'invention peut être isolé à partir de la

dispersion aqueuse le contenant par les techniques bien connues de floculation, congélation et atomisation.

Enfin, un troisième objet de la présente invention consiste en un procédé de revêtement de matériau bitumineux caractérisé en ce que ledit matériau est revêtu d'une formulation comprenant une dispersion aqueuse d'un copolymère acrylique tel que défini précédemment avant, le cas échéant, application d'une couche de peinture de finition. Selon un mode de réalisation préféré du procédé de revêtement selon l'invention, on applique sur le matériau bitumineux une formulation comprenant de 40 à 75% en poids de la dispersion aqueuse selon l'invention.

Cette formulation comprend généralement en outre :

- 15 - au moins un diluant qui peut être l'eau, et/ou
- au moins un épaississant tel qu'un dérivé cellulosique (notamment l'hydroxyéthylcellulose), un polyuréthane éthoxylé ou un polyacrylate, et/ou
- au moins un dispersant tel qu'un polyacrylate, un polymaléate ou l'hexamétaphosphate de sodium, et/ou
- 20 - au moins un agent biocide, et/ou
- au moins une charge lamellaire telle que silicate, alumine, mica, kaolin, talc, silice, graphite, poudre d'ardoise et/ou
- 25 - au moins un agent de coalescence tel que le butyldiglycol, et/ou
- au moins un pigment tel que la pâte d'aluminium, l'oxyde de fer ou l'oxyde de titane, et/ou
- au moins un agent anti-mousse.

30 La couche de finition que l'on applique le cas échéant sur la formulation à base de dispersion aqueuse de copolymère acrylique selon l'invention consiste en un revêtement décoratif de même nature que ceux habituellement applicables sur une couche de revêtement intermédiaire de type acrylique, par exemple une peinture glycérophthalique.

35 Le principal avantage du procédé de revêtement selon l'invention consiste dans le fait que la couche de

revêtement intermédiaire obtenue à partir de la dispersion aqueuse précédemment définie adhère durablement au matériau bitumineux, même sous l'action prolongée des intempéries, et fait efficacement barrière à la migration et à

5 l'exsudation des composés polyaromatiques et/ou des huiles fluxantes (chrysène) du matériau bitumineux vers la couche de finition, évitant ainsi le jaunissement prématuré de cette dernière.

Les exemples ci-après sont donnés à titre
10 illustratif et non limitatif de la présente invention.

EXEMPLES 1 à 4

Dans un réacteur de 5 litres, on polymérise en discontinu un mélange de méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE), d'acrylate d'éthyldiglycol
15 (EDGA), d'anhydride méthacrylique (AMA), de méthacrylate d'éthoxyéthyle (MAEE), d'acide acrylique (AA) et de N-méthylolacrylamide (NMA) en émulsion dans 150 parties d'eau, en présence de 0,35 partie de persulfate d'ammonium et de 0,35 partie de métabisulfite de sodium en tant
20 qu'initiateurs et en présence de 3 parties de nonylphénylsulfate de sodium à 25 moles d'oxyde d'éthylène en tant qu'agent tensio-actif. La polymérisation est effectuée à 68°C pendant 4 heures. On obtient ainsi une dispersion aqueuse ayant un extrait sec de 40% en poids,
25 dont les particules ont une taille moyenne d, mesurée par turbidimétrie et exprimée en microns, indiquée au tableau ci-après. Les quantités des différents monomères acryliques figurent également, exprimées en parties en poids, dans le même tableau, ainsi que la température
30 minimale de filmification TMF, exprimée en degrés Celsius et définie comme étant la température en dessous de laquelle il n'est pas possible de former un film cohésif et adhésif sans impliquer la mise en oeuvre d'un agent de coalescence.

TABLEAU I

	Exemple	1	2	3	4
5	EDGA	4	10,5	9	15,5
	MATRIFE	5	10	5	10
	AMA	4	4	4	4
	MAFE	85	73,5	80	68,5
	AA	1	1	1	1
10	NMA	1	1	1	1
	d	0,14	0,10	0,10	0,11
	TMF	+10	+1	+3	+3

On prépare ensuite des formulations comprenant,
 15 pour 1000 parties en poids :

- 476 parties en poids d'une dispersion aqueuse
obtenue conformément au mode opératoire ci-dessus,
- 152 parties d'eau,
- 2 parties d'un gel d'éther cellulosique
20 commercialisé sous la dénomination TYLOSE H 20 par
la société HOECHST,
- 2 parties d'ammoniaque à 22%,
- 2 parties de dispersant polyacrylate commercialisé
sous la dénomination COATEX P 890, par la Société
25 d'Exploitation des Procédés Coatex,
- 2 parties d'un agent biocide commercialisé sous la
dénomination PIROR P 840 par la société UNION
CARBIDE,
- 2 parties d'un agent antimousse commercialisé par la
30 société HENKEL sous la dénomination NOPCO NDW,
- 200 parties d'un silicate-alumine commercialisé sous
la dénomination MICROMICA MU 2/1, par le Comptoir de
Minéraux et Matières Premières,
- 5 parties de butyldiglycol (agent coalescent),

- 8 parties d'un polyuréthane éthoxylé commercialisé sous la dénomination PRIMAL QR 1001 par la société ROHM & HAAS, et
- 150 parties de kaolin Suprême commercialisé par la Société ENGLISH CHINA CLAY.

Les formulations ainsi préparées sont caractérisées par leur pH à 20°C et les viscosités suivantes, mesurées à 20°C et exprimées en mPa.s :

- viscosité Brookfield à 50 tours/min. (B_{50})
- viscosité Brookfield à 5 tours/min. (B_5)
- viscosité η à 10^4s^{-1} .

Sur une plaque d'acier sablé de dimensions 7,5 x 15 cm, on applique successivement deux couches, à raison de 100 g/m^2 par couche, d'un brai-époxy commercialisé par la société COFIDEP sous la marque FREITABRAI, puis deux couches, à raison de 100 g/m^2 par couche, du revêtement intermédiaire constitué de la formulation ci-dessus, et enfin deux couches, à raison de 100 g/m^2 par couche, d'une peinture de finition glycérophtalique commercialisée par la société COFIDEP sous la marque RIPOLIN 500 SL.

Les caractéristiques des formulations sont indiquées au tableau II ci-après.

L'évaluation de la résistance à la migration des composés polyaromatiques et/ou des huiles fluxantes du brai-époxy est effectuée par mesure de l'indicateur colorimétrique L après 40 jours dont la valeur est indiquée au tableau II ci-après. L est la coordonnée trichromatique du système Hunter Lab = $10 \sqrt{Y}$, Y étant le facteur de luminance lumineuse du système de repérage des couleurs défini par la Commission Internationale de l'Eclairage, avec L = 0 (noir) et L = 100 (blanc).

TABLEAU II

Exemple	1	2	3	4
pH	7,5	7,3	7,3	7,7
B ₅₀	76	66	86	42
B ₅	16,8	15,6	19,2	12
η	0,5	0,5	0,55	0,55
L	93,6	92,6	92,7	91,2

REVENDICATIONS

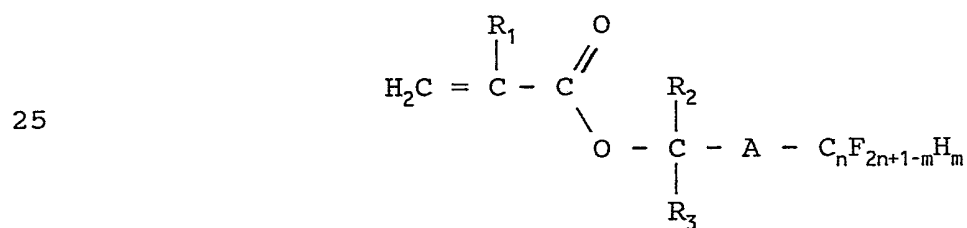
1 - Copolymère acrylique comprenant, pour 100 parties en poids :

- de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate de polyoxyéther,
- de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle fluoré,
- de 60 à 95 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alcoxyalkyle, et
- de 1 à 6 parties en poids d'anhydride acrylique ou méthacrylique.

2 - Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, pour 100 parties en poids, jusqu'à 5 parties d'acide acrylique.

3 - Copolymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que qu'il comprend en outre, pour 100 parties en poids, jusqu'à 3 parties d'au moins un monomère réticulant.

4 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le (méth)acrylate d'alkyle fluoré est un composé de formule :

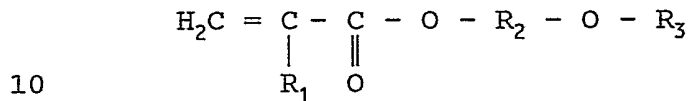


où :

- R₁ est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène ;
- R₂ et R₃, identiques ou différents, sont choisis parmi H, CH₃, CH₂-CH₃ et CF₃ ;
- A est choisi parmi CF₂ et CFH ;
- n est compris entre 1 et 19 ;
- m est compris entre 0 et n.

5 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il se présente en dispersion aqueuse.

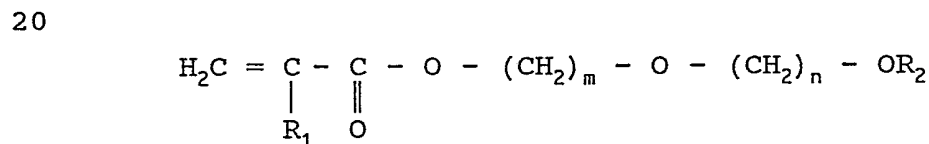
6 - Copolymère acrylique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le (méth)acrylate d'alcoxyalkyle est un composé de formule :



dans laquelle :

- R_1 est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène :
- R_2 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; et
- 15 - R_3 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

7 - Copolymère acrylique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le (méth)acrylate de polyoxyéther est un composé de formule :



dans laquelle :

- 25 - R_1 est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène :
- R_2 est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- $1 \leq m \leq 20$ et $1 \leq n \leq 20$.

8 - Procédé de fabrication d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant la polymérisation de monomères en émulsion dans l'eau, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids le mélange de monomères à polymériser comprend :

- de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou
- 35 méthacrylate de polyoxyéther,

- de 2 à 30 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle fluoré,
 - de 60 à 95 parties en poids d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alcoxyalkyle,
 - 5 - de 1 à 6 parties en poids d'anhydride acrylique ou méthacrylique,
 - de 0 à 5 parties en poids d'acide acrylique, et
 - de 0 à 3 parties en poids d'au moins un monomère réticulant.
- 10 9 - Procédé de revêtement de matériau bitumineux caractérisé en ce que ledit matériau est revêtu d'au moins une couche d'au moins une formulation comprenant une dispersion aqueuse de copolymère acrylique conforme à l'une des revendications 1 à 7.
- 15 10 - Procédé de revêtement selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite formulation comprend en outre :
- au moins un diluant qui peut être l'eau, et/ou
 - au moins un épaississant tel qu'un dérivé
 - 20 cellulosique (notamment l'hydroxyéthylcellulose), un polyuréthane éthoxylé ou un polyacrylate, et/ou
 - au moins un dispersant tel qu'un polyacrylate, un polymaléate ou l'hexamétaphosphate de sodium, et/ou
 - au moins un agent biocide, et/ou
 - 25 - au moins une charge lamellaire telle que silicate, alumine, mica, kaolin, talc, silice, graphite, poudre d'ardoise et/ou
 - au moins un agent de coalescence tel que le butyldiglycol, et/ou
 - 30 - au moins un pigment tel que la pâte d'aluminium, l'oxyde de fer ou l'oxyde de titane, et/ou
 - au moins un agent anti-mousse.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9004505

FA 441057

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	AU-B- 530 687 (HOYA LENS CORP.) * Document en entier *	1,8-10
A	EP-A-0 152 889 (BASF AG) * Exemple 1; revendication 1 *	1
A	EP-A-0 091 021 (BASF AG) * Exemples; revendications *	1,8-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 08 F
Date d'achèvement de la recherche 05-11-1990		Examineur GLIKMAN J-F.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		