(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 677 656**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 07173**

(51) Int Cl[5] : C 09 D 4/02; C 08 L 75/08, 75/06; C 08 K 3/04; C 04 B 26/02; E 04 F 15/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 10.06.92.

(30) **Priorité** : 14.06.91 DE 4119648; 14.06.91 DE 4119647; 14.06.91 DE 4119646.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 18.12.92 Bulletin 92/51.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SANDOZ (S.A.)* — CH.

(72) **Inventeur(s) :** Dischö Karoly.

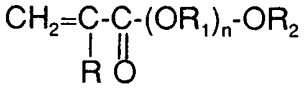
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Sandoz Huningue S.A.

(54) Nouvelles compositions monomères durcissables à base de (méth)acrylate et leur utilisation comme revêtement de sol et des surfaces en béton.

(57) La présente invention a pour objet une composition monomère durcissable adaptée pour être utilisée comme revêtement de sol et des surfaces en béton, comprenant

(a) un liant qui comprend au moins un (méth)acrylate de formule I



dans laquelle les symboles ont des significations variées et

(b) un composant qui et choisi dans l'ensemble constitué par les noirs de carbone et les oligomères de polyesters-uréthanes et polyéthers-uréthanes aliphatiques ou aromatiques.

Les compositions ont une excellente résistance aux chocs et à la flexion.

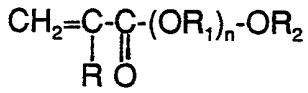
FR 2 677 656 - A1

La présente invention a pour objet des compositions monomères durcissables telles que celles utilisées comme revêtement de sol ou de produits en béton.

Un type de composition usuel utilisé comme revêtement de sol ou des surfaces en béton est constitué par un mélange d'au moins un monomère acrylique réticulable et au moins un filler grossier, habituellement du sable. Ce type de composition parfois désigné dans la technique "béton de résine" est caractérisé par d'excellentes propriétés mécaniques.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'il est possible de préparer des compositions de ce type ayant des propriétés améliorées. L'invention concerne donc une composition monomère durcissable adaptée pour être utilisée comme revêtement de sol et des surfaces en béton, comprenant

(a) un liant qui comprend au moins un (méth)acrylate de formule I



(I)

dans laquelle

R signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R_1 signifie un groupe alkylène en C_2-C_6,

n signifie un nombre entier de 0 à 3 et

R_2 signifie le reste d'un ester d'un acide dicarboxylique aromatique ou alicyclique ou un reste dicyclopentényle,

n ne pouvant signifier 0 que lorsque R_2 signifie un reste dicyclopentényle, et

(b) au moins un composant choisi dans l'ensemble constitué par

(i) les noirs de carbone ayant une surface spécifique selon la méthode BET comprise entre 20 et 460 m^2/g, en une quantité repré-

sentant de 0,01 à 7, de préférence de 0,01 à 3, plus préférablement de 0,1 à 0,5% en poids du poids du monomère acrylique, et

(ii) les oligomères de polyesters-uréthanes et polyéthers-uréthanes aliphatiques ou aromatiques dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 2000 et la viscosité entre 2000 et 100 000 mPa.s à 25°C, ayant au moins deux doubles liaisons éthyléniques insaturées.

Les liants utilisables dans les compositions de l'invention comprennent des monomères acryliques qui, lorsqu'ils sont mélangés avec des catalyseurs, durcissent en l'espace de quelques heures pour former des polymères. De tels monomères acryliques comprennent les esters de l'acide (méth)acrylique, de préférence l'acide méthacrylique, et sont décrits par exemple dans le brevet européen 47120, les brevets américains 4 460 625, 4 097 677, 4 299 761, 4 400 413 et le brevet britannique 2 220 204, dont le contenu est incorporé à la présente demande à titre de référence.

On utilise de préférence les monomères de formule I dans laquelle R signifie un groupe méthyle, R_1 signifie un groupe alkylène ramifié en C_3-C_4, n signifie 1 et R_2 signifie le reste d'un acide tétrahydrophtalique estérifié avec un alcanol, de préférence un alcanol en C_1-C_6, plus préférablement le méthanol ou l'éthanol.

Les (méth)acrylates répondant à la formule I peuvent constituer l'ensemble du liant ou peuvent être mélangés avec d'autres esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. Comme exemples de tels esters, on peut citer les méthacrylates d'hydroxyalkyle, en particulier le méthacrylate d'hydroxypropyle. Par rapport à la quantité totale des monomères, les (méth)acrylates de formule I représentent de préférence de 20 à 100%, plus préférablement de 50 à

95% en poids et les autres (méth)acrylates représentent jusqu'à 80%, plus préférablement de 5 à 50% en poids par rapport au poids total du liant monomère.

Les catalyseurs qui peuvent être utilisés pour la réticulation ou le durcissement des compositions de l'invention comprennent des peroxydes ou des hydroperoxydes d'hydrocarbures en C_3-C_{18} qui sont solubles dans les monomères, des sels ou des complexes de métaux de transition et/ou des amines aromatiques comme accélérateurs de polymérisation. Les peroxydes ou les hydroperoxydes sont présents en une quantité comprise entre 0,1 et 5% en poids, les sels ou les complexes de métaux de transition entre 0,0005 et 2% en poids et les amines aromatiques entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total des monomères acryliques. Comme exemples de peroxydes appropriés, on peut citer le peroxyde de benzoyle, le perbenzoate de tert.-butyle, le peroxyde de dilauryle et le 2,2-bis-(tert.-butylperoxy)-butane. Comme hydroperoxydes appropriés, on peut citer l'hydroperoxyde de tert.-butyle, l'hydroperoxyde de cuményle et l'hydroperoxyde de diisopropylphényle.

Les sels ou les complexes de métaux de transition sont ceux connus dans la technique qui catalysent le durcissement oxydant des huiles siccatives. Il s'agit habituellement des sels de calcium, de cuivre, de zinc, de magnésium, de manganèse, de plomb, de cobalt, de fer, de vanadium ou de zirconium d'acides carboxyliques aliphatiques en C_8-C_{30} ou d'acides naphténiques. On préfère les sels de cobalt et de manganèse tels que l'octoate de cobalt, le naphténate de cobalt, l'acétylacétonate de cobalt et les sels de manganèse correspondants.

Les amines aromatiques qui peuvent être éventuellement utilisées comme accélérateurs de polymérisation, sont celles connues pour une telle utilisa-

tion. Comme exemples de telles amines, on peut citer la N,N-diméthyl- ou N,N-diéthylaniline, les toluidines correspondantes et le p-diméthylaminobenzaldéhyde. Elles sont utilisées en une quantité comprise de préférence entre 0,1 et 6, plus préférablement entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total des composants monomères.

Un système de catalyseur comprend de préférence un peroxyde ou hydroperoxyde, une amine aromatique et un sel de métal de transition.

Les compositions de l'invention contiennent de préférence un agrégat essentiellement sec qui représente de préférence de 40 à 95% en poids de la composition totale. Tout composé minéral qui est inerte vis-à-vis des acides, des bases et des sels peut être considéré comme agrégat. On peut par exemple utiliser du sable, des graviers ou un agrégat grossier du type de ceux utilisés habituellement dans les compositions de revêtement de sol. Pour le revêtement de produits en béton, on peut utiliser des agrégats fins tels que du sable fin, éventuellement mélangé avec de la fumée de silice. Ces divers ingrédients peuvent être ajoutés peu avant l'application de la composition monomère ou peuvent être contenus dans divers emballages qui sont stables au stockage. Par exemple, l'agrégat, les divers monomères avec éventuellement les accélérateurs de polymérisation et le catalyseur de polymérisation avec le sel de métal de transition peuvent être délivrés dans des emballages séparés, que l'on peut mélanger peu avant l'utilisation. En fonction du catalyseur utilisé, on peut également mélanger au préalable le système de catalyseur (sans l'accélérateur) avec l'agrégat ou on peut mélanger au préalable le mélange de monomères avec l'agrégat.

Outre le liant (et éventuellement l'agrégat), la composition de l'invention comprend

également un troisième composant qui est au moins un des deux autres composés, le noir de carbone et l'oligomère, dont les paramètres sont décrits ci-après.

Le noir de carbone a une surface spécifique selon la méthode BET comprise entre 20 et 400 m^2/g et représente entre 0,01 et 7%, de préférence entre 0,01 et 3,0%, plus préférablement entre 0,1 et 0,5% en poids du liant acrylique. On peut utiliser par exemple du noir de fumée, du noir de lampe et du noir de fourneau.

Le noir de carbone a pour effet de réduire l'effet nuisible de l'oxygène, spécialement à la surface, la durée pratique d'utilisation et le temps où la surface n'est plus collante au toucher étant nettement améliorés sans nuire aux propriétés du polymère final. La réactivité de la composition monomère est également améliorée.

Les oligomères utilisés dans les compositions de l'invention sont des polyesters-uréthanes et polyéthers-uréthanes aliphatiques ou aromatiques ayant au moins deux doubles liaisons insaturées, de préférence au moins 3, afin qu'elles soient capables de réticuler avec les liants acryliques. Les oligomères préférés ont des poids moléculaires compris entre 500 et 2000, de préférence entre 1000 et 2000, plus préférablement entre 1000 et 1400, et des viscosités comprises de préférence entre 2000 et 100 000, plus préférablement entre 12000 et 100 000 et spécialement entre 60 000 et 75 000 mPa.s (à 25°C). De tels oligomères peuvent par exemple être préparés par réaction du groupe carboxy de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique monomère avec un polyester-uréthane ou polyéther-uréthane. Cette réaction peut être réalisée pendant ou après la préparation du polyester-uréthane ou du polyéther-uréthane. Comme exemples d'oligomères appropriés qui peuvent être utilisés pour la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer les suivants:

NOM	SOURCE	NATURE	PM	VISCOSITE
GENOMER T1200	Rahn AG Zürich	triacrylate aliphatique	1000-1200	70,000
GENOMER T1600	"	"	~1600	52,000
GENOMER D1500 B	"	diacrylate aliphatique		
EBECRYL 205	UCB Belgique	triacrylate aromatique	2,000	30,000
EBECRYL 210	"	diacrylate aromatique	1,500	4,000
EBECRYL 1259	"	triacrylate aliphatique	2,000	14,000
EBECRYL 1290	"	hexaacrylate aliphatique	1,000	2,000

Lorsque l'oligomère est utilisé comme composant (b), les composés de formule I représentent de 20 à 93%, de préférence de 50 à 80%, les autres (méth)acrylates représentent jusqu'à 73%, de préférence entre 7 et 37% et l'oligomère représente de 7 à 60%, de préférence de 13 à 40% en poids par rapport au poids total de liant acrylique et d'oligomère.

Selon un mode de réalisation spécialement préféré de l'invention, les compositions de l'invention comprennent du noir de carbone et un oligomère.

Ces compositions peuvent être utilisées pour réparer des objets ou des surfaces en béton. Dans ce but, on applique la composition de l'invention sur la surface à réparer et on la laisse durcir à la température ambiante. Toutefois, on peut également utiliser lesdites compositions pour l'imprégnation ou le revêtement de matières poreuses, spécialement le béton, ou

pour ponter les fissures. Elles sont également particulièrement utiles comme compositions de revêtement de sol.

Outre une bonne résistance à l'eau et à la chaleur, les compositions polymères obtenues par durcissement des compositions monomères de l'invention, se signalent également par une résistance accrue aux chocs, leur résistance à la compression et à la flexion et par leur excellente résistance à l'arrachement.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages s'entendent en poids.

Le composant I est le méthacrylate d'hydroxypropyle estérifié par le monoester méthylique de l'acide tétrahydrophtalique. Le composant II est le méthacrylate d'hydroxypropyle. L'oligomère est le produit Genomer T 1200 de la firme Rahn SA, Zürich.

Le noir de carbone utilisé est un noir de fourneau ayant une surface spécifique selon la méthode BET de 80m^2/g ("Printex" 300 de la firme Degussa S.A.).

La durée pratique d'utilisation ("pot life") et l'absence d'adhésivité de la masse de béton polymère obtenue sont déterminées à la température ambiante.

Les exemples 1-7 (Tableau 1) montrent les avantages de l'utilisation de noir de carbone dans les compositions de l'invention.

Les exemples 8-14 (Tableau 2) montrent les avantages de l'addition de l'oligomère de l'invention. La résistance aux chocs (en millijoules/cm^2) et les résistances à la flexion et à la compression (en newtons/mm^2) sont déterminées selon les méthodes habituelles de la technique.

Les exemples 15-24 (Tableau 3) montrent les avantages de l'utilisation du noir de carbone et de l'oligomère.

TABLEAU 1

Préparation	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
(à titre de comparaison)							
Composant I	10	10	10	10	15	15	15
Composant II	5	5	5	5	-	-	-
Noir de carbone	-	0,02	0,1	1	0,02	0,1	1
Naphténate de cobalt	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Peroxyde de benzoyle	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Sable standard ($\leq$ 1 mm)	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54
Sable de quartz (0,1-0,3 mm)	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26
Sable de quartz (0,04-0,1 mm)	5	5	5	5	5	5	5
Durée pratique d'utilisation ("Pot life")	>1 jour	50 min	10-15min	10 min	50 min	5-10 min	5-8 min
Absence d'adhésivité	> 36 h	12-24 h	10 h	5 h	12-24h	10 h	5-10h

2677656

TABLEAU 2

Préparation (à titre de comparaison)	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14
Composant I	15	13	11	6	8	6	4
Composant II	-	-	-	-	4	3	2
Oligomère	-	2	4	9	3	6	9
Napthénate de cobalt	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Peroxyde de benzoyle	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Sable standard ($\leq$ 1mm)	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54	~ 54
Sable de quartz (0,1-0,3 mm)	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26	~ 26
Sable de quartz (0,04-0,1 mm)	5	5	5	5	5	5	5
Résistance aux chocs	80	190	193	250	170	200	240
Résistance à la flexion	17	27	29	27	31	34	32
Résistance à la compression	46	54	58	68	70	71	70

2677656

TABLEAU 3

Préparation	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24
Composant I	7,3	7,3	7,3	7,3	10	10	10	7,8	10	10
Composant II	3,7	3,7	3,7	3,7	-	-	-	5,2	-	-
Oligomère	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Noir de Carbone	0,02	-	0,1	1	0,02	0,1	0,5	0,5	0,02	-
DMAB*	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42	0,42
Naphténate de cobalt	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Peroxyde de benzoyle	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,75	0,75
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	6	6
Sable	~ 85	-	-	-	-	-	-	~ 82	78,66	78,66
Durée pratique d'utilisation	40 min	>4 jours	20 min	<2 min	190min	31 min	5 min		10-15min	30 min
Absence d'adhésivité	1 jour	6 jours	2 jours	1-2 h.					90 min	500 min

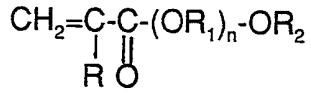
*DMAB = p-diméthylaminobenzaldéhyde

2677656

REVENDICATIONS

1. Une composition monomère durcissable adaptée pour être utilisée comme revêtement de sol et des surfaces en béton, caractérisée en ce qu'elle comprend

(a) un liant qui comprend au moins un (méth)acrylate de formule I



(I)

dans laquelle

R signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R_1 signifie un groupe alkylène en C_2-C_6,

n signifie un nombre entier de 0 à 3 et

R_2 signifie le reste d'un ester d'un acide dicarboxylique aromatique ou alicyclique ou un reste dicyclopenténylе,

n ne pouvant signifier 0 que lorsque R_2 signifie un reste dicyclopenténylе, et

(b) au moins un composant choisi dans l'ensemble constitué par

(i) les noirs de carbone ayant une surface spécifique selon la méthode BET comprise entre 20 et 460 m^2/g, en une quantité représentant de 0,01 à 7, de préférence de 0,01 à 3, plus préférablement de 0,1 à 0,5% en poids du poids du monomère acrylique, et

(ii) les oligomères de polyesters-uréthanes et polyéthers-uréthanes aliphatiques ou aromatiques dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 2000 et la viscosité est comprise entre 2000 et 100 000 mPa.s à 25°C, ayant au moins deux doubles liaisons éthyléniques insaturées.

2. Une composition monomère durcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle

comprend un agrégat représentant de 40 à 95% en poids du poids total de la composition.

3. Une composition monomère durcissable selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que R signifie un groupe méthyle, R_1 signifie un groupe alkylène en C_3-C_4 ramifié, n signifie 1 et R_2 signifie le reste d'un acide tétrahydrophtalique estérifié avec un alcanol en C_1-C_6.

4. Une composition monomère durcissable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composant (b) est un noir de carbone et le liant comprend également des esters de l'acide (méth)acrylique autres que ceux de formule I, en une quantité représentant jusqu'à 80% en poids du poids total du monomère acrylique.

5. Une composition monomère durcissable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composant (b) est un oligomère et que la composition comprend entre 20 et 93% des esters de formule I, jusqu'à 73% des esters de l'acide (méth)acrylique autres que ceux de formule I et de 7 à 60% d'oligomère, les pourcentages étant en poids par rapport au poids total du liant et de l'oligomère.

6. Une composition monomère durcissable selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que les esters de l'acide (méth)acrylique autres que ceux de formule I sont des méthacrylates d'hydroxyalkyle.

7. Une composition monomère durcissable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition comprend du noir de carbone et un oligomère.

8. Une composition utilisable comme revêtement de sol, comprenant une composition monomère durcissable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Une composition utilisable comme revêtement des substrats en béton, comprenant une composition monomère durcissable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.