

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008706A3

NUMERO DE DEPOT : 09400881

Classif. Internat. : C08F C09D

Date de délivrance le : 02 Juillet 1996

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Septembre 1994 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL  
SAMBRE en abrégé RD-CS  
Boulevard de Colonster B57, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

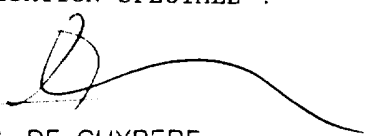
représenté(e)s par : QUINTELIER Claude, GEVERS Patents S.A., Brussels Airport  
Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PRODUIT POUR LA FORMATION D'UN REVÊTEMENT SUR UN SUPPORT ET PROCEDE  
DE PREPARATION DE CE PRODUIT.

INVENTEUR(S) : Boutevin Bernard, rue Anselme Mathieu 1, F-34090 Montpellier  
(FR); Pouyfaucou Jacques, av. de la Division Leclerc 2bis, F-95170 Deuil-la-Barre  
(FR); Parisi Jean Pierre, rue Plan Guirard 3, F-3480 Clapiers (FR); Schrijnemackers  
Jean, rue de Bleurmout 15, F-4053 Embourg (BÉ)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 02 Juillet 1996  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
G. DE CUYPERE  
Secrétaire d'administration

**"Produit pour la formation d'un revêtement sur un support et procédé de préparation de ce produit"**

La présente invention est relative à un produit pour la formation, sur un support, d'un revêtement, notamment de protection contre la corrosion, la dégradation photonique et/ou contre la pénétration de gaz.

Les produits employés actuellement pour une des applications précitées, notamment dans le cas spécifique de la protection anti-corrosion, nécessitent l'emploi de plusieurs produits différents de recouvrement pour former un revêtement permettant d'atteindre l'ensemble des objectifs de protection. De plus, il s'agit de produits contenant des dérivés de métaux lourds toxiques en solution dans des solvants très volatils qui peuvent également être nocifs.

Plus particulièrement, le procédé employé de manière classique actuellement dans le domaine de l'anti-corrosion comprend au moins quatre étapes de traitement successives, à savoir : une phosphatation, une chromatation, l'application d'une couche primaire et l'application d'une couche de finition.

Ceci nécessite du matériel lourd et consommateur d'énergie étant donné qu'il faut nécessairement prévoir une étape supplémentaire de séchage et de rinçage entre chacune des quatre étapes précitées.

Un des buts de la présente invention est de proposer un produit qui permet de former en une seule étape ou éventuellement, dans certains cas, en deux étapes un revêtement présentant les propriétés précitées. Le produit, suivant l'invention, permet donc

de remplacer, de par ses propriétés, l'ensemble des quatre étapes précédentes par tout au plus deux étapes pour obtenir un revêtement qui soit au moins équivalent à celui obtenu en quatre étapes. Pour certaines applications on peut envisager un procédé en deux étapes, la première consistant à former un revêtement anti-corrosion, selon l'invention, mais en couche mince, la seconde consistant à déposer la couche de finition, celle-ci pouvant être de même nature ou de nature différente que la première couche.

Ainsi, le produit, suivant l'invention, comprend un polymère et/ou copolymère halogéné activé par au moins une fonction peroxyde et/ou hydroperoxyde sur lequel est fixée au moins une chaîne phosphorée.

Avantageusement, le polymère et/ou copolymère halogéné est un polymère et/ou copolymère fluoré ou chlorofluoré, de préférence du type thermoplastique.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, le copolymère halogéné est du type éthylène/tétrafluoroéthylène, éthylène/chlorotrifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène/propylène, éthylène/éther vinylique halogéné, fluorure de vinylidène/perfluoropropène, tétrafluoroéthylène/isobutylène ou fluorure de vinylidène/perfluoroisobutylène, hexafluoroisobutylène/fluorure de vinylidène.

L'invention concerne également un procédé de préparation du produit précité.

Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on crée sur le polymère et/ou copolymère halogéné précité au moins une fonction réactive du type peroxyde et/ou hydroperoxyde et que l'on greffe sur ce polymère et/ou copolymère ainsi activé au moins une chaîne phosphorée, notamment un monomère phosphoré.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-

après de plusieurs formes de réalisation particulières du produit suivant l'invention ainsi que du procédé de préparation de ce produit.

La présente invention est plus particulièrement relative à un produit pour la formation, sur un support, d'un revêtement, notamment d'un revêtement de protection contre la corrosion, contre la dégradation photonique et/ou contre la pénétration de certains gaz corrosifs.

Il s'agit notamment d'un produit qui, d'une part, permet de créer un effet barrière vis-à-vis de l'humidité grâce au pouvoir hydrophobe introduit par certains groupes de ce produit et, d'autre part, adhère très fortement à une surface métallique à couvrir du support grâce à la formation de combinaisons organo-métalliques avec des groupes chimiques qui font partie de ce produit qui réagissent facilement avec cette surface.

Plus concrètement, le produit suivant l'invention comprend un polymère et/ou copolymère halogéné activé par au moins une fonction peroxyde et/ou hydroxyperoxyde sur lequel est fixée au moins une chaîne phosphorée.

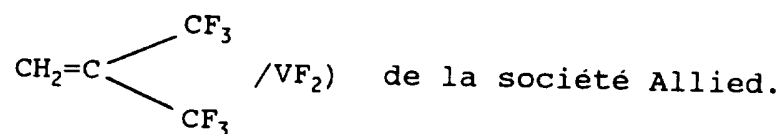
Suivant l'invention, il a été constaté que par l'intermédiaire du polymère ou copolymère halogéné, en particulier lorsqu'il est fluoré, un effet barrière vis-à-vis de l'humidité est obtenu grâce au pouvoir hydrophobe introduit par le fluor qui diminue de façon importante la tension superficielle.

De plus, la présence de greffons ou chaînes phosphorés apporte à la fois l'adhésion du polymère ou copolymère halogéné sur le support métallique et, par voie de conséquence, la protection anti-corrosion par un mécanisme bien connu de phosphatation de la surface. L'adhérence la plus importante est obtenue par des groupes acides phosphoriques qui réagissent facilement

avec les surfaces et forment des combinaisons organo-métalliques d'un seul tenant, assurant à la surface revêtue un comportement thermodynamique stable, étant donné que ces combinaisons sont parfaitement insolubles.

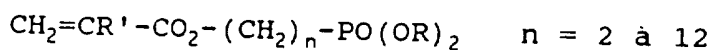
Selon la présente invention, le polymère ou copolymère halogéné est avantageusement choisi dans les composés fluorés ou chlorofluorés de type thermoplastique, tels que : polyfluorure de vinylidène (PVDF) commercialisés entre autres sous l'appellation "Foraflon" ou "Kynar", les copolymères d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (E/TFE) ou éthylène et chlorotri-fluoroéthylène (E/CTFE) connus, par exemple, sous la dénomination "Tefzel" ou "Halar".

Le polymère ou copolymère halogéné peut également être choisi parmi les composés de type élastomères, tels que les copolymères de tétrafluoroéthylène et de propylène (TFE/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) commercialisés sous le nom "Aflas", d'éthylène et d'éther vinyliques perfluoré de la société Asahi (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/CF<sub>2</sub>=CF-OCF<sub>3</sub>), des composés obtenus sur la base fluorure de vinylidène et de perfluoropropène (VF<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) commercialisés par Dupont (Viton) ou Asahi (Dial), des copolymères ou tétrafluoroéthylène et de l'isobutylène (TFE/i-Bu) ou des hexafluorosisobutylène et du fluorure de vinylidène :

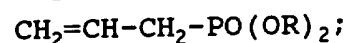
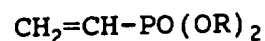
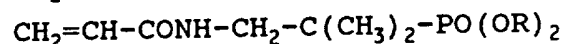
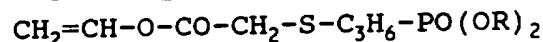
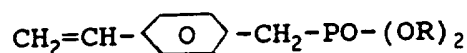
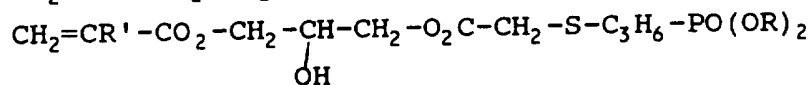
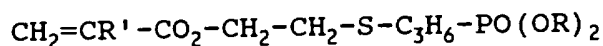


Ces polymères ou copolymères halogénés constituent le squelette qui apporte l'hydrophobie au revêtement, protégeant ainsi la surface vis-à-vis de l'humidité.

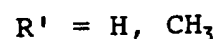
Parmi les monomères phosphorés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de cette invention, on peut citer :



- 5 -



avec  $\text{R} = \text{H}, \text{SiR}''_3$ ,  $\text{R}''$  étant de type alkyl aliphatique ou cycloaliphatique



On peut également employer les sels de ces monomères, sous la forme  $\text{NH}_4$  ou  $\text{NH}_3\text{R}'''$ , avec  $\text{R}'''$  alkyl aliphatique ou cycloaliphatique.

Selon l'invention, ces monomères sont greffés sur le squelette halogéné après activation de celui-ci. Cette activation peut être réalisée par des techniques appliquant l'utilisation de l'ozone ou des électrons, ou des rayons  $\gamma$ .

Dans le cas où le polymère ou copolymère halogéné contient des liaisons C-H, on peut utiliser n'importe quel moyen, y compris l'ozone.

Lorsque le polymère ou copolymère halogéné ne contient pas de liaison C-H mais uniquement des C-F, l'ozone ne convient généralement pas, et il faut de préférence utiliser une activation par rayonnements électroniques ou rayonnements  $\gamma$ .

Dans tous les cas il y a, en présence d'oxygène (gaz ou air), formation de radicaux de type peroxydes ou hydroperoxydes.

Ces radicaux, sous l'effet de la température, se décomposent et, s'il y a des monomères phosphorés insaturés à proximité, ils se désactivent sur ces derniers, en amorçant une réaction de polymérisation. C'est notamment cette technique qui

permet d'obtenir des polymères ou copolymères halogénés greffés par des chaînes phosphorées.

La mise en oeuvre de cette technique peut être réalisée de diverses manières en fonction du produit de départ et du procédé utilisé pour l'activation.

L'ozonisation est avantageusement réalisée soit en masse, dans un réacteur où le polymère ou copolymère halogéné en poudre est maintenu en lit fluidisé, soit en solution dans un solvant.

Dans le cas où l'activation est effectuée par rayonnements électroniques ou rayonnements  $\gamma$ , ceci peut être réalisé sur le revêtement formé ou sur la poudre dont est constitué le produit.

Selon l'invention, les chaînes phosphorées sont greffées sous forme d'esters de formule  $PO(OR')_2$  dans lequel  $R'$  peut être un groupe H,  $SiR^2_3$ ,  $R^2$  étant un groupe alkyl aliphatique ou cycloaliphatique, ou de leurs sels  $NH_4$  ou  $NH_3R''$ ,  $R''$  pouvant être un groupe alkyl aliphatique ou cycloaliphatique.

Les chaînes phosphorées peuvent être greffées sous forme d'alkyl esters et leurs groupes esters peuvent être modifiés ensuite pour obtenir un ou deux groupements esters siliciés ou sel d'ammonium ou acide.

Si l'ester est silicié, la présence d'humidité au cours de l'application provoque le passage progressif à l'acide, qui assurera sa fonction de protection de surface.

Si on utilise des sels d'ammonium, l'application à chaud sur un support libérera l'ammoniac et fera apparaître les groupes acides phosphoriques recherchés.

Avantageusement, le fait d'utiliser des polymères ou copolymères thermoplastiques, implique que les applications peuvent être effectuées par enduction

à chaud, la température relativement élevée permettant d'assurer la coalescence, et la viscosité sera alors suffisamment faible pour que les composés pénètrent dans les plus petites anfractuosités des surfaces sur lesquelles ils sont appliqués.

Par ailleurs, le produit suivant l'invention peut être obtenu sous les diverses formes suivantes :

- en poudre de granulométrie allant de 0 à 250 microns, dans le cas de revêtement en lit fluidisé, par coextrusion ou bien comme peinture en poudre, par projection électrostatique;

- en solution aqueuse, après neutralisation et, après départ de l'agent de neutralisation, passage au four pour assurer la coalescence du revêtement;

- en solution solvatée, dans divers solvants, selon le type de polymère ou copolymère.

L'invention concerne également l'emploi de ces polymères et copolymères nouveaux dans la formulation de produits de revêtements aptes à assurer une protection anti-corrosion des surfaces métalliques, et simultanément leur communiquer des qualités d'aspect aussi peu sensibles que possible au vieillissement et à la dégradation.

Ces nouveaux polymères et copolymères, outre qu'ils pourront être utilisés dans des formulations de peintures présentées sous trois formes différentes, selon les nécessités (poudre, solvant, hydrodispersion), auront la propriété d'agir avec les surfaces à protéger en éliminant les problèmes de conversion chimique des métaux et alliages sur lesquels ils seront appliqués. De la sorte, il sera possible de diminuer significativement l'impact sur l'environnement, de même que le coût de maintenance des moyens de traitement.

Ci-après sont donnés quelques exemples de réalisation du produit suivant l'invention.

Sans prétendre donner des exemples de préparation de peintures, dont la maîtrise est laissée aux hommes de l'art, la demanderesse a néanmoins voulu apprécier les qualités des divers constituants filmogènes nouveaux, en se bornant à des préparations simples, dans la composition desquelles un pigment unique a été utilisé, le dioxyde de titane, à l'exclusion de tout autre pigment passivant, afin de mieux apprécier l'effet barrière du système filmogène. Les revêtements réalisés ont été soumis à une série d'épreuves, habituellement pratiquées, susceptibles d'établir l'efficacité du traitement.

Toutes les formulations ont été effectuées à partir de l'état pulvérulent des constituants filmogènes. C'est là un passage obligé pour des formulations liquides, car même s'il était possible de profiter à un stade quelconque de la synthèse de l'état solvato des constituants filmogènes, cela ne saurait être qu'en milieu solvant organique, ce qui ne permettrait pas la présentation en hydrodispersion, et n'exclurait pas non plus, l'élimination du solvant pour obtenir le constituant filmogène sous forme sèche, pulvérulente.

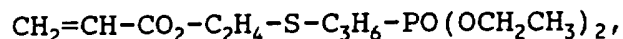
#### Exemple 1

Composé à base de polyfluorure de vinylidène greffé par un acrylate phosphoré ester.

50g de polyfluorure de vinylidène en poudre sont introduits dans la colonne d'un réacteur à double enveloppe parcouru par un mélange gazeux air/ozone, à un débit de 1600 l/h, une puissance de 350 W, à 50°C pendant 2 h. L'analyse par infrarouge permet de mettre en évidence la présence d'une bande située à  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la fonction carbonyle des peroxydes et hydroperoxydes formés sur le polymère.

La poudre récupérée est introduite dans la cellule de malaxage d'un appareil de type Brabender, à

200°C, et on ajoute 30g d'acrylate phosphoré de formule :



obtenu selon la technique exposée par les auteurs dans Polymer Bulletin, 30, 243-248, (1993). Après 15mn de malaxage, on récupère un composé qui est lavé à l'acétone pour éliminer le monomère résiduel et l'homopolymère non greffé. Le composé greffé est séché puis broyé sous forme de poudre. Le produit final a un taux de fluor de 23%, et un pourcentage en phosphore voisin de 4%.

#### Exemple 2

Composé à base de polyfluorure, de vinylidène greffé par un acrylate phosphoré sous forme d'ester silicié obtenu selon l'exemple 1, mais le monomère phosphoré est le produit synthétisé à partir de l'ester phosphoré précédent, par réaction avec le Bromo ou le Chloro triméthylsilane, décrit par les auteurs dans la même publication que celle citée dans l'exemple 1.

#### Exemple 3

Composé à base de polyfluorure de vinylidène obtenu selon l'exemple 1, le produit synthétisé étant ensuite modifié sous forme d'ester phosphorique silicié selon la même technique que dans l'exemple 2.

#### Exemple 4

Composé à base de polyfluorure de vinylidène selon l'exemple 1, greffé par un acrylate phosphoré acide, le monomère phosphoré étant synthétisé à partir de l'ester silylé de l'exemple 2, par hydrolyse au méthanol ou à l'eau, selon la technique décrite par les auteurs dans la même publication.

#### Exemple 5

Composé à base de polyfluorure de vinylidène selon l'exemple 2, greffé par un acrylate phosphoré sous forme d'ester sililé, le produit obtenu étant ensuite

modifié selon la technique décrite par les auteurs et dans les travaux de B. Hamoui (doctorat USTL, 1991), par une amine de type dicyclohexyle, pour obtenir, selon la stœchiométrie de départ, le mono- ou le di-sel de l'acide phosphoré. Cette modification permet à la fois de stabiliser le composé et, lors de l'application à chaud, de retrouver les acides phosphorés par dégagement de sel d'ammonium.

Exemple 6

Composé à base de copolymère Ethylène/Tétrafluoroéthylène selon les exemples 1 à 5, la réaction de greffage étant réalisée à 260°C.

Exemple 7

Composé à base de copolymère Ethylène/Chlorotrifluoroéthylène selon les exemples 1 à 5, la réaction de greffage étant réalisée à 200°C.

Exemple 8

Composé selon les exemples 1 à 5, obtenu à partir d'un copolymère de Tétrafluoroéthylène et de Propylène, la réaction de greffage étant effectuée à 300°C.

Exemple 9

Composé selon les exemples 1 à 5, pour lequel la réaction d'ozonisation est réalisée en solution dans le diméthylformamide.

Exemple 10

Composé selon les exemples 1 à 5, pour lequel l'activation est réalisée sur poudre de polymère (PTFE), par action d'un rayonnement électronique, avec une dose de 10 kGy.

Exemple 11

Composé selon les exemples 1 à 5, pour lequel l'activation est réalisée sur film de PTFE, par

passage sous un faisceau d'électrons, pour une dose de 10 kGy.

Exemple 12

Composé selon les exemples 1 à 5, dans lequel le monomère phosphoré est le styrène phosphoré décrit dans la thèse de Hamoui, et utilisé soit sous forme d'ester normal, soit sous forme d'ester sililé, soit sous forme acide.

Exemple 13

Composé selon l'exemple 12, dans lequel, après greffage du monomère phosphoré, celui-ci est transformé en sel d'ammonium phosphoré, par réaction des acides, ou des esters sililés avec la dicyclohexylamine.

Exemple 14

Composé selon les exemples 1 à 5, dans lequel le monomère phosphoré est un acétate décrit dans les travaux de Hamoui, et qui peut être utilisé sous les formes ester, ester sililé ou acide.

Exemple 15

Composé selon les exemples 1 à 5, dans lequel le monomère phosphoré est de type vinylique, sous forme ester, ester sililé ou acide.

Exemple 16

Composé selon les exemples 1 à 5, dans lequel le monomère phosphoré est de type allylique sous forme ester, ester sililé ou acide.

Exemple 17

Préparation des copolymères filmogènes, en état d'être appliqués :

- on part du copolymère défini dans l'exemple 1, que l'on prend à l'état de poudre, et formule selon :

COPOLYMERE EXEMPLE 1	66
COPOLYMERE ACRYLATE D'ETHYLE/	
ACRYLATE DE 2 - ETHYL HEXYLE	1
TiO <sub>2</sub> - KRONOS 2160	33
	-----
	100

L'ensemble est introduit dans un mélangeur à double cône type "GARDNER MIXERS AND BLENDERS". Après mélange, la poudre obtenue est introduite dans une extrudeuse à double vis, type ZSK de "WERNER et PFLEIDERER", dans le but d'assurer une parfaite homogénéité du mélange, à la température de 175°C. Le caractère thermoplastique du liant nécessitera un broyage cryogénique du produit obtenu, avec classification des particules et séparation des poussières par centrifugation ("TURBOPLES ATP d'ALPINE AG"), ne retenant que la fraction 8/5 microns.

Cette méthode et cette même formulation ont été conservées pour les préparations à partir, respectivement des copolymères des exemples 6 et 7.

- on a par la suite procédé aux formulations liquides suivantes :

FORMULATIONS SOLVANTES ORGANIQUES	Ex. 1	Ex. 6	Ex. 7
COPOLYMERE	50	37	40
ISOPHORONE	34	-	30
ACETATE D'ETHYLGLYCOL	5	-	-
DI-ACETONE ALCOOL	4	-	-
PALATINOL M	6,5	-	6
CYASTAT SN	0,5	0,5	0,5
ACETATE DE METHOXY PROPYLE	-	12,5	15,5
DI-METHYL PHTALATE	-	9,05	8
TOLUENE	-	22,05	-
XYLENE	-	18,9	-
	100	100	100

FORMULATIONS HYDRODISPERSEES	Ex. 1	Ex. 6	Ex. 7
COPOLYMERE	50	45	45
D1-METHYL AMINO ETHANOL	1	1	1
N-METHYL PYROLIDONE	5	12	12
D1-PROPYLENE GLYCOL	9	7	7
RHOPLEX B 88b	20	18	18
EAU DEMINERALISEE	15	17	17
	100	100	100

Les essais de comportement aux agents agressifs, de même que les caractéristiques physiques et mécaniques ont porté sur les revêtements obtenus à partir des formulations en poudre, car, dans tous les autres types de présentation, les constituants filmogènes étaient les mêmes.

On a arbitrairement fixé la valeur du rapport Pigment/Résine à 0,5.

Les applications ont été effectuées sur trois types de surfaces : - acier  
- acier galvanisé 300 gr/m<sup>2</sup>,  
double face  
- aluminium

par pulvérisation électrostatique.

Dans le cas des préparations liquides, la viscosité des préparations a été amenée à la valeur de 50 secondes pour les dispersions aqueuses, à 90 secondes pour les solvates, à la coupe FORD n° 4.

Les surfaces traitées ont été préalablement dégraissées et/ou décapées, si nécessaire.

Les épaisseurs de revêtement ont été comprises entre 25 et 30 microns dans le cas de l'application de poudres. La cuisson des revêtements a

été effectuée à des températures comprises entre 220 et 250°C, durant 20 minutes.

	RESULTATS	Ex. 1	Ex. 6	Ex. 7
5	1) <u>sur acier</u>			
	Dureté ASTM D3363 (1)	H	F	F
	Résistance MEX (2)	> 100	> 100	> 100
	Impact ASTM D2794 (3)	O.K.	O.K.	O.K.
10	QJV Brilliance résiduelle (4)	96 %	88 %	85 %
	ASTM G53-77/3000H	> 800	> 800	> 800
	BS ECCA/T8/heures (5)	100 %	100 %	100 %
	Adhérence NFT 30038 (6)	G	MD8	MD6
	Blistering (7)			
15	2) <u>Sur acier galvanisé</u>			
	Dureté ASTM D3363 (1)	H	F	F
	Résistance MEX (2)	> 100	> 100	> 100
	Impact ASTM D2794 (3)	O.K.	O.K.	O.K.
20	QJV Brilliance résiduelle (4)	97 %	89 %	83 %
	ASTM G53-77/3000H	> 1000H	> 1000H	> 1000H
	BS ECCA/T8 (5)	100 %	100 %	100 %
	Adhérence NFT 30038 (6)	G	MD8	MD6
	Blistering (7)			
25	3) <u>Sur Aluminium</u>	Ex. 1	Ex. 6	Ex. 7
	Dureté ASTM D3363 (1)	H	F	F
	Résistance MEX (2)	> 100	> 100	> 100
30	Impact ASTM D2794 (3)	O.K.	O.K.	O.K.
	QJV Brilliance résiduelle (4)	97 %	89 %	87 %
	ASTM G53-77/3000H	> 3000	> 2000	> 2000
	BS ECCA/T8/heures (5)	100 %	100 %	100 %
35	Adhérence NFT 30038 (6)	G	MD8	MD8
	Blistering (7)			

Explications et précisions concernant les termes repris  
dans le tableau

(1) Dureté ASTM D 3363

5 Celle-ci est exprimée à l'aide de crayons de duretés variables, s'accroissant dans l'intervalle de 6B à 9H.

La dureté correspond à celle du crayon qui le premier ne laisse pas de trace sur le film appliqué.

(2) Résistance MEX

10 Elle correspond au nombre de passage, aller-retour, d'un tampon imbibé de MEX sans provoquer de dégradation ni de trempage du revêtement, ceci permettant d'apprécier le degré de réticulation atteint.

15 On considère comme satisfaisant un nombre de 100 passages.

(3) Impact ASTM

20 Il s'agit de mesurer la résistance aux chocs, d'un revêtement (Cf. AFNOR 30.039). Ce choc est provoqué par la chute libre verticale d'une masse en acier à extrémité sphérique polie d'un diamètre de 23 mm, d'un poids de 400 ou de 1.000 g, d'une hauteur prédéterminée et qui ne fait apparaître aucun craquèlement ou décollement partiel du revêtement.

25 (4) QUV Brillance Résiduelle

Le but est d'établir, après exposition à un rayonnement UV, de longueur d'onde définie, à partir d'une lampe au XENON et ce pendant des durées assez longues (en général de quelques milliers d'heures),  
30 la perte de brillance exprimée par la brillance résiduelle par rapport à celle de départ, mesure effectuée à l'aide d'une brillance mère.

(5) BS ECCA

35 Durée d'exposition à une solution de NaCl à 5% et à 35°C, avant apparition d'une corrosion du support de

base et de la pénétration de celle-ci, au niveau de la partie scarifiée, jusqu'au métal.

(6) Adhérence

5 En pratique, un nombre d'incisions (6 à 11) à intervalles espacés (de 1 à 2 mm) est appliqué sur le revêtement de peinture sous une pression uniforme à la vitesse de 20 à 50 m/sec, suivie d'incisions parallèles à écartement identique et perpendiculaire au premier tracé, ceci afin de réaliser un quadrillage du revêtement, les incisions étant pratiquées jusqu'à atteindre le métal.

10 Par la suite, et en utilisant un ruban adhésif qui présente une adhésivité comprise entre 6 et 7 N/cm, appliqué sur le quadrillage, on procède à l'essai d'arrachement.

15 Les résultats s'expriment selon une classification de 0 à 5 et par comparaison à un cliché standard.

(7) Blistering (cf. AFNOR T.30-071)

20 Il s'agit de l'appréciation du "cloquage", par la corrosion humide, produit dans les zones cathodiques selon la réaction  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  et qui provoque un début d'hydrolyse du revêtement.

25 L'apparition du défaut tient compte à la fois de la grosseur des "cloques" et de leur nombre sur une surface déterminée, avec une échelle de valeur correspondant à des clichés de référence.

**REVENDEICATIONS**

1. Produit pour la formation, sur un support, d'un revêtement, notamment de protection contre la corrosion, la dégradation photonique et/ou contre la pénétration de gaz, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère et/ou copolymère halogéné activé par au moins une fonction peroxyde et/ou hydroperoxyde sur lequel est fixée au moins une chaîne phosphorée.

2. Produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère et/ou copolymère halogéné est un polymère et/ou copolymère fluoré ou chlorofluoré de préférence du type thermoplastique.

3. Produit suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère halogéné est du type polyfluorure de vinylidène.

4. Produit suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le copolymère halogéné est du type éthylène/tétrafluoroéthylène, éthylène/chlorotrifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène/propylène, éthylène/éther vinylique halogéné, fluorure de vinylidène/perfluoropropène, tétrafluoroéthylène/isobutylène ou fluorure de vinylidène/perfluoroisobutylène, hexafluoroisobutylène/fluorure de vinylidène.

5. Procédé de préparation du produit suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on crée sur le polymère et/ou copolymère halogéné précité au moins une fonction réactive du type peroxyde et/ou hydroperoxyde et en ce que l'on greffe sur ce polymère et/ou copolymère ainsi activé au moins une chaîne phosphorée, notamment un monomère phosphoré.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la chaîne phosphorée est une chaîne acide phosphorique.

7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on crée

sur le polymère et/ou copolymère halogéné précité la fonction réactive précitée par rayonnement électronique, rayonnement X ou rayonnement  $\gamma$ .

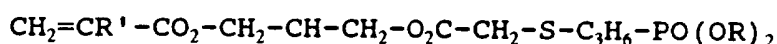
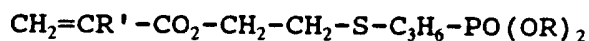
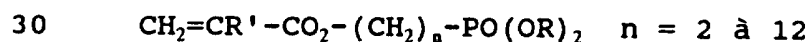
5 8. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que, dans le cas où le polymère et/ou copolymère contient au moins une liaison CH, on crée sur ce polymère et/ou copolymère la fonction réactive précitée par un traitement à l'ozone, en masse ou en solution.

10 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que l'on forme la chaîne phosphorée précitée par greffage d'un ester de formule  $PO(OR')_2$ , dans laquelle R' est de l'hydrogène ou un groupe  $SiR''_3$ , R'' étant un groupe alkyl aliphatique ( $C_1 - C_8$ ) ou alicyclique ( $C_3 - C_8$ ), ou de leurs sels d'ammonium  $NH_4$  ou  $NH_3R'''$ , R''' pouvant être un groupe alkyl aliphatique ( $C_1 - C_8$ ) ou alicyclique ( $C_3 - C_8$ ).

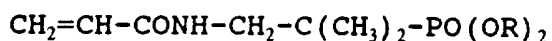
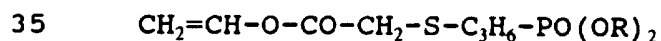
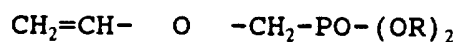
15

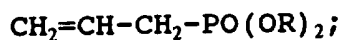
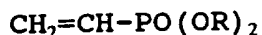
20 10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on forme la chaîne phosphorée susdite sur le polymère et/ou copolymère précité à partir d'un acrylate d'ester phosphoré, notamment d'un acrylate dont le groupe ester est du type alkyl silylé et qui est fixé par greffage sur le polymère et/ou copolymère précité.

25 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que on utilise pour le greffage sur le polymère et/ou prépolymère précité au moins un des monomères phosphorés choisis dans le groupe suivant :



OH





5 dans ces formules R est de l'hydrogène ou un radical  $\text{SiR}''_3$ , R'' étant de type alkyl aliphatique ( $\text{C}_1-\text{C}_5$ ) ou alicyclique ( $\text{C}_3-\text{C}_8$ ); R' est de l'hydrogène ou un groupe méthyle; ainsi que les sels d'ammonium substitué ou non de ces monomères.

10 12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, après greffage, on transforme le groupe ester précité en acide phosphoré.

15 13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, lorsque la chaîne phosphorée est un sel d'ammonium, on libère l'ammoniac par chauffage pour former l'acide phosphorique correspondant.

20 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le groupe ester phosphoré est fixé sur un noyau styrénique, sur un groupe vinyle et/ou sur une fonction allyle.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que, après greffage, on transforme l'ester phosphoré en acide phosphoré.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 5450  
BE 9400881

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 8, 23 Février 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 46277h, page 122; * abrégé * & JP-A-75 126 749 (CHISSO CORP.) 3 Avril 1974	1,2	C08F259/00 C09D151/00
A	EP-A-0 175 035 (SUMITOMO) 26 Mars 1986 ----- -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 Mai 1995		Meulemans, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BO 5450  
BE 9400881**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-05-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-175035	26-03-86	US-A- 5069929	03-12-91
-----			