



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 648 585 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 D 3/81

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 3450/81	㉗ Titulaire(s): PCUK Produits Chimiques Ugene Kuhlmann, Courbevoie (FR)
㉒ Date de dépôt: 26.05.1981	
㉓ Priorité(s): 03.06.1980 FR 80 12259	㉘ Inventeur(s): Delescluse, Charles, Apremont (FR)
㉔ Brevet délivré le: 29.03.1985	
㉕ Fascicule du brevet publié le: 29.03.1985	㉙ Mandataire: Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Composition liquide pour la protection des matériaux contre les souillures, et son utilisation.**

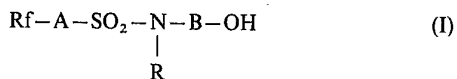
⑤⑦ La nouvelle composition pour la protection des matériaux contre les souillures comprend, en poids 0,1 à 1 % d'au moins une résine fluorée à base d'ester acrylique ou méthacrylique de sulfonamido-alcool fluoré, associé ou non à des monomères non fluorés, 0,4 à 10 % d'au moins un adjuvant choisi parmi les résines aminoplastes, les résines thermoplastiques et les cires, et 89 à 99,5 % d'au moins un solvant organique.

Appliquée sur des matériaux tels que murs, façades, monuments ou sculptures en ciment, briques, béton ou pierres et autres éléments de construction, la composition leur confère une excellente protection vis-à-vis des souillures naturelles ou artificielles.

## REVENDECATIONS

1. Composition liquide pour la protection des matériaux contre les souillures, caractérisée en ce qu'elle comprend en poids:

A) 0,1 à 1% d'au moins une résine fluorée à base d'ester acrylique ou méthacrylique de sulfonamidoalcool, associé ou non à des monomères non fluorés, le sulfonamidoalcool fluoré répondant à la formule générale:



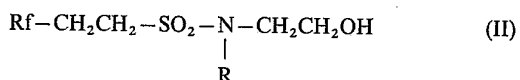
dans laquelle Rf représente un radical perfluoroalkyle, A représente une liaison directe ou un pont alkylène, B représente un pont alkylène et R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, cycloalkyle, hydroxyalkyle ou aryle,

B) 0,4 à 10% d'au moins un adjuvant choisi parmi les résines aminoplastes à base de mélamine, les résines thermoplastiques et les cires, et

C) 89 à 99,5% d'au moins un solvant organique.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les monomères non fluorés sont choisis parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle l'alcool fluoré répond à la formule générale:



dans laquelle Rf représente un radical perfluoroalkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 20 atomes de carbone et R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle contenant 5 à 12 atomes de carbone, un radical hydroxyalkyle contenant 2 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle éventuellement substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone.

4. Composition selon l'une des revendications 2 ou 3, dans laquelle le radical alkyle du ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle non fluorés contient 1 à 20 atomes de carbone.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'adjuvant B est l'éther hexaméthylque d'hexaméthylolmélamine.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une résine thermoplastique choisie parmi les résines polyvinyliques, les résines époxy, les résines polyester, les résines styréniques, les résines acryliques, les résines alkyde-uréthanes et les résines phénoliques.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant une cire choisie parmi les paraffines, les huiles paraffiniques et les stéarines.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, qui comprend en outre un catalyseur organique miscible ou dispersible en milieu organique.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le ou les solvants sont choisis parmi les solvants chlorés, les solvants chlorofluorés, les cétones, les esters et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent anticryptogamique ou bactéricide.

11. Utilisation de la composition selon la revendication 1, pour la protection des matériaux contre les souillures, caractérisée en ce qu'on leur applique ladite composition à raison de 100 à 500 ml de composition par mètre carré de surface à protéger.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'on applique la composition à raison de 120 à 350 ml de composition par mètre carré de surface à protéger.

La présente invention concerne une composition liquide pour la protection des matériaux et son utilisation.

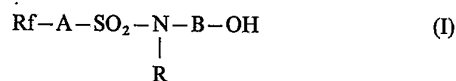
La dégradation de matériaux tels que murs, façades, monuments ou sculptures en ciment, briques, béton ou pierres naturelles ou reconstituées, éléments utilisés pour les revêtements de toitures et éléments de construction constitués de bois, de plastiques ou de surfaces métalliques, contre les souillures susceptibles de venir les dégrader, peut résulter d'un processus naturel (dépôts de salissures ou poussières atmosphériques avec développement éventuel de mousses végétales, éclaboussures de boues mêlées ou non à des souillures grasses d'origine pétrolière, déjections d'oiseaux ou autres) ou artificiel (par exemple affichages dits sauvages, inscriptions, projections de liquides colorés).

On sait que les résines fluorées à base d'acrylates ou méthacrylates d'alcools fluorés modifient de façon importante les propriétés d'adhésion des liquides polaires ou non polaires. Si leur application en solution organique sur les matériaux précités confère à ces derniers une certaine protection vis-à-vis des souillures naturelles ou artificielles, celle-ci n'est cependant pas suffisante; il en est de même pour les résines thermodurcissables ou thermoplastiques et les cires.

L'invention a donc pour objet une composition liquide dont l'application sur les matériaux précités confère à ceux-ci, sans les altérer ni modifier leur aspect initial, une protection complète vis-à-vis des souillures, ou du moins facilite dans une large mesure leur nettoyage en diminuant considérablement les durées d'intervention pour leur remise en état.

Selon l'invention, ce résultat peut être obtenu en appliquant sur les matériaux à protéger une composition liquide comprenant en poids;

A) 0,1 à 1% d'au moins une résine fluorée à base d'ester acrylique ou méthacrylique de sulfonamidoalcool, associé ou non à des monomères non fluorés, le sulfonamidoalcool fluoré répondant à la formule générale:



dans laquelle Rf représente un radical perfluoroalkyle, A représente une liaison directe ou un pont alkylène, B représente un pont alkylène et R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, cycloalkyle, hydroxyalkyle ou aryle,

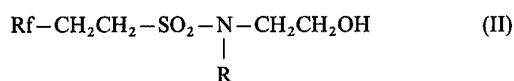
B) 0,4 à 10% d'au moins un adjuvant choisi parmi les résines aminoplastes à base de mélamine, les résines thermoplastiques et les cires, et

C) 89 à 99,5% d'au moins un solvant organique.

Dans la formule I, le radical perfluoroalkyle peut être à chaîne droite ou ramifiée et contient 1 à 20 (de préférence 4 à 16) atomes de carbone; le pont alkylène représenté par A contient de préférence 2 à 4 atomes de carbone et celui représenté par B 2 à 4 atomes de carbone; le radical alkyle contient de préférence 1 à 10 atomes de carbone, le radical cycloalkyle 5 à 12 atomes de carbone et le radical hydroxyalkyle 2 à 4 atomes de carbone; le radical aryle (par exemple phényle) peut être substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone.

Comme résines fluorées A, on utilise de préférence celles qui résultent de la polymérisation d'un ou de plusieurs esters acryliques ou méthacryliques d'alcool fluoré accompagnés éventuellement d'une proportion mineure d'autres monomères non fluorés, en présence d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle non fluoré, ou celles qui résultent de la polymérisation d'un ou de plusieurs acrylates ou méthacrylates d'alkyle non fluorés, accompagnés éventuellement d'une proportion mineure d'autres monomères non fluorés, en présence d'un homopolymère ou d'un copolymère à base d'ester acrylique ou méthacrylique d'alcool fluoré. Parmi ces résines décrites dans les brevets français Nos 2155133 du 8 octobre 1971 et 2319668 du 31 juillet 1975, se sont révélées particulièrement intéressantes celles obtenues en utilisant, d'une part, un acrylate ou un méthacrylate d'alkyle non fluoré contenant 1 à 20 atomes de carbone dans le radical alkyle et, d'autre part, un ester

acrylique ou méthacrylique d'un ou de plusieurs alcools fluorés de formule générale:



dans laquelle Rf et R ont les mêmes significations que ci-dessus. Ces résines fluorées sont généralement obtenues sous forme de solutions dans un solvant organique inerte. Ces solutions peuvent être utilisées telles quelles pour obtenir une composition selon la présente invention; il suffit d'y ajouter les quantités requises d'adjuvant B et éventuellement d'un solvant organique C, le solvant organique éventuellement rajouté pouvant être identique à celui de la solution de base ou en être différent.

Comme résines aminoplastes à base de mélamine, on peut citer plus particulièrement les éthers méthyliques ou butyliques d'hexaméthylolmélamine et, de préférence, l'éther hexaméthylolique d'hexaméthylolmélamine. Se sont révélées particulièrement avantageuses les compositions selon l'invention qui contiennent 5 à 10% de résine aminoplaste, la proportion étant d'autant plus grande que la porosité du matériau à traiter est élevée. Pour favoriser la polymérisation de ces résines, la composition selon l'invention peut contenir un catalyseur miscible ou dispersible en milieu organique, de préférence l'acide lactique, en une proportion de 2 à 10% par rapport au poids de résine aminoplaste mise en œuvre.

Les résines thermoplastiques et les cires, employées de préférence dans des proportions de 0,4 à 5%, peuvent être utilisées seules ou, avantageusement, en mélange avec une résine aminoplaste pour le traitement de matériaux à porosité élevée.

Comme résines thermoplastiques, on peut citer les résines polyvinylées, notamment celles à base de polychlorure de vinyle, les résines époxy, notamment celles dérivées de bisphénol et d'épichlorohydrine, les résines polyester modifiées ou non, les résines styréniques ou autres copolymères alkydes, les polyméthylstyrènes et copolymères acrylonitrile/styrène, les résines acryliques (polyacrylates ou polyméthacrylates, notamment les polyméthacrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle ou de cyclohexyle), les résines alkyde/uréthanes, ainsi que les résines phénoliques miscibles ou dispersibles en milieu organique. Lorsqu'on met en œuvre une résine thermoplastique réticulable, par exemple une résine époxy ou une résine acrylique, la composition selon l'invention peut éventuellement contenir aussi un catalyseur habituellement utilisé pour favoriser la réticulation lors du séchage.

Parmi les cires, on peut citer plus particulièrement les paraffines, les huiles paraffiniques et les stéarines. L'un au moins de ces produits est avantageusement employé lorsque la composition selon l'invention est destinée à la protection de matériaux dont la porosité est élevée (béton, pierres naturelles ou reconstituées, argiles cuites). Par contre, leur emploi est parfois à éviter lorsque la composition selon l'invention est destinée à la protection de surfaces métalliques peintes ou non, car ils peuvent initier des phénomènes de corrosion. Les paraffines peuvent être mises en œuvre sous forme d'extenders, par exemple les mélanges de paraffines et de phosphates d'alcool stéarylique condensés sur isopropylate d'aluminium (brevet français N° 1447178 du 12 janvier 1965) ou les mélanges de paraffines et de stéarates d'alumine en présence de méthylcyclohexanol.

Le choix du ou des solvants organiques à utiliser dans les compositions selon l'invention dépend de nombreux facteurs, notamment du type de matériau à protéger (lisse ou poreux), de son état (sec ou humide) au moment de l'application, de l'aspect de surface et de la pénétration désirés, ainsi que du mode d'application et de la vitesse de séchage souhaitée. On peut utiliser des solvants chlorés tels que le trichloréthylène, le perchloréthylène, et surtout le trichloro-1,1,1 éthane en raison de sa moindre toxicité, des solvants chloro-fluorés tels que le trichloromonofluorométhane, les difluorotétrachloroéthanes, les trifluorotrichloroéthanes (de préférence le trifluoro-1,2,2 trichloro-1,1,2 éthane) en raison de leur grande vitesse d'évaporation et de leur toxicité extrêmement faible. Si l'on désire augmenter la pénétration des compositions selon l'invention sur cer-

tains matériaux (bois durs, plastiques, certaines pierres), on peut avantageusement utiliser des cétones, en particulier la méthyléthylcétone qui peut jouer aussi le rôle de tiers solvant, ou des esters tels que les acétates d'éthyle, de butyle ou d'amyle. En raison de l'intérêt qu'ils présentent soit pour leur faible vitesse d'évaporation dans le cas notamment d'applications par pulvérisation, soit pour leur rôle de tiers solvant, on peut également utiliser des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques comme les essences, le white spirit, le toluène, le benzène et le xylène, utilisés de préférence à raison de 5 à 50% ou même plus par rapport au volume total des solvants mis en œuvre.

Si l'on désire augmenter la protection fongique ou bactéricide des matériaux, on peut sans inconvénient incorporer des agents anticryptogamiques ou bactéricides dans les compositions de la présente invention.

Les compositions selon l'invention peuvent être déposées sur les matériaux à protéger en une ou plusieurs couches successives au pinceau, à la brosse, au rouleau ou à l'aide d'appareils de pulvérisation. La vitesse du séchage, réalisé à l'air libre, dépend principalement de la vitesse d'évaporation du ou des solvants mis en œuvre. Pour obtenir une protection satisfaisante, il suffit en général d'employer 100 à 500 ml (1 ml = 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>) de composition selon l'invention par mètre carré de surface à protéger, de préférence 120 à 350 ml/m<sup>2</sup>, de façon à déposer entre 0,5 et 3 g/m<sup>2</sup> de résine fluorée A et 0,5 à 30 g/m<sup>2</sup> d'adjuvant B.

Ce faible dépôt en surface permet une meilleure respiration des matériaux traités (phénomène d'adsorption-désorption), une adhérence minimale des souillures naturelles ou artificielles (absence d'effet collant) et une bonne permanence dans le temps de l'effet antiadhérence. Un autre avantage des compositions selon l'invention réside dans l'absence d'effet de coloration de sorte que, lorsqu'elles ne sont appliquées que sur une portion d'un matériau à protéger (par exemple la partie basse d'un mur), on ne peut pas noter de délimitation entre la portion traitée et la portion non traitée.

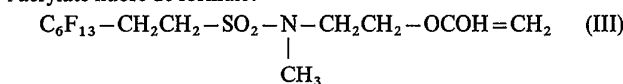
Les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages indiqués s'entendent en poids sauf mention contraire, illustrent l'invention sans la limiter.

#### Exemple 1:

##### a) Préparation de la résine fluorée

Dans un réacteur, on introduit 76 parties de trichloro-1,1,1 éthane, 18 parties de méthacrylate de stéaryle, 2 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle et 0,2 partie de peroxyde de lauroyle dissous dans 4 parties de trichloro-1,1,1 éthane. Après mise en réaction sous atmosphère d'azote, on chauffe à 74° C pendant 3 h sous agitation.

Dans la solution de résine acrylique non fluorée ainsi formée, on introduit un mélange composé de 20 parties d'une solution à 80% de l'acrylate fluoré de formule:



dans l'acétone, 4 parties de méthacrylate de stéaryle et 76 parties de trichloro-1,1,1 éthane, puis une solution de 0,2 partie de peroxyde de lauroyle dans 4 parties de trichloro-1,1,1 éthane et on chauffe pendant 4 h à 74° C sous agitation. Après dilution avec 176 parties de trichloro-1,1,1 éthane, on obtient ainsi une solution à environ 10,5% de résine fluorée dans le trichloro-1,1,1 éthane (ci-après dénommée solution RF<sub>1</sub>).

##### b) Composition selon l'invention

Dans un mélangeur, on introduit successivement sous faible agitation soit à la température ambiante, soit de préférence à 35-40° C, les ingrédients suivants:

Trichloro-1,1,1 éthane	130 parties
Acide lactique (d = 1,21)	1 partie
Ether d'hexaméthylolmélamine (à 99 ± 1% de matières actives)	12 parties
Solution RF <sub>1</sub>	4 parties

Après dilution complète de ces ingrédients, on obtient une composition selon l'invention, sous la forme d'un liquide homogène limpide de densité voisine de 1,4 contenant environ 0,3% de résine fluorée, 8,1% d'éther hexaméthylque d'hexaméthylolmelamine, 90,9% de trichloro-1,1,1 éthane et 0,7% d'acide lactique.

Cette composition peut être appliquée à la brosse, au pinceau ou par pulvérisation à raison de 250 à 300 ml/m<sup>2</sup> sur des matériaux tels que briques, pierres et béton, le séchage et la polymérisation étant réalisés à l'air ambiant.

On obtient des compositions analogues si l'on remplace la solution RF<sub>1</sub> par une des compositions décrites aux exemples 1 à 11 du brevet français N° 2319668 ou par une solution de l'un des produits décrits aux exemples 1 à 5 du brevet français N° 2155133, en employant la même proportion de matières actives.

*Exemple 2:*

On prépare séparément deux mélanges ayant la composition suivante:

### Mélange A

Trichloro-1,1,1 éthane	130 parties
Ether hexaméthylque d'hexaméthylolmélatmine (à 99 + 1 % de matières actives)	12 parties

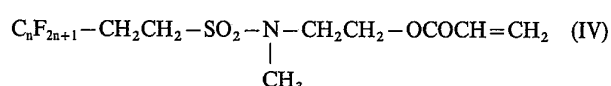
### Mélange B

Acide lactique (d = 1,21)	1 partie
Solution RF <sub>1</sub>	4 parties

Ces mélanges peuvent être conservés plusieurs jours avant leur utilisation. Au moment de l'emploi, on introduit sous agitation le mélange B dans le mélange A pour obtenir une composition selon l'invention qu'on applique comme à l'exemple précédent.

*Exemple 3:*

On opère comme à l'un des exemples 1 ou 2, à ceci près qu'on remplace la solution RF<sub>1</sub> par la même quantité d'une solution préparée de la même façon, mais en remplaçant le monomère de formule III par un mélange de monomères fluorés de formule:

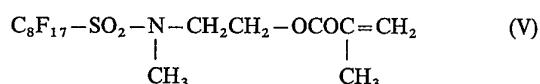


où  $n$  est égal à 4, 6, 8, 10, 12, 14 et 16 dans les rapports en poids moyens et respectifs de 1:50:31:10:3:1:1.

La composition selon l'invention ainsi obtenue possède des propriétés analogues à celles de l'exemple 1 et peut être appliquée de la même façon.

*Example 4:*

On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant comme résine fluorée un copolymère à base du monomère fluoré de formule V (57-60%), de méthacrylate d'octadécyle (27%), de méthacrylate d'hexadécyle (8,5%) et d'autres méthacrylates d'alcools non fluorés en C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>20</sub> (3-6%).



*Example 5:*

Dans un mélangeur, on introduit successivement sous faible agitation et à 35-40° C, les ingrédients suivants:

Trichloro-1,1,1 éthane	115 parties
White spirit (moins de 5% de composés aromatiques)	15 parties
Catalyseur contenant 70% d'éthanol, 15% d'éthylèneglycol et 15% d'acide chlorhydrique (d = 1,18)	1 partie
Ether hexaméthylque d'hexaméthylolmélamine (à 99 ± 1% de matières actives)	9 parties
Solution RF <sub>1</sub>	6 parties

Après dilution complète de ces ingrédients, on obtient une composition selon l'invention, sous la forme d'un liquide homogène hexaméthylique, contenant environ 0,4% de résine fluorée, 6,2% d'éther hexaméthylolique d'hexaméthylolmélamine, 82,5% de trichloro-1,1,1-éthane et 10,2% de white spirit.

Cette composition peut être appliquée à raison de 250 à 300 ml/m<sup>2</sup> sur différents matériaux, notamment sur lièges et bois agglomérés.

10 *Exemple 6:*

Dans un mélangeur, on introduit successivement les ingrédients suivants:

Perchloréthylène	170 parties
15 Solution de polystyrène à 40% de matières actives dans le perchloréthylène	2 parties
Solution RF <sub>1</sub>	7 parties

Après dilution complète, on obtient une composition selon l'invention, sous la forme d'un liquide stable au stockage, contenant environ 0,4% de résine fluorée, 0,45% de polystyrène, 95,65% de perchloréthylène et 3,5% de trichloro-1,1,1 éthane.

Cette composition, principalement destinée à la protection d'éléments à base de pierres naturelles ou reconstituées (vasques, jardinières, statues), peut être appliquée sur ces éléments à la brosse en une ou deux couches à raison de 150 à 300 ml/m<sup>2</sup> selon le degré de protection désiré.

Les éléments ainsi protégés possèdent un meilleur comportement en période de gel du fait de leur moindre absorption d'humidité; les salissures naturelles s'y incrustent moins facilement et peuvent être éliminées par un simple brossage à l'eau froide. La présence de polystyrène dans la composition confère au revêtement une meilleure adhérence et une excellente solidité.

**Example 7:**

Dans un mélangeur, on introduit successivement, sous agitation et à température ambiante, les ingrédients suivants:

Trichloro-1,1,1 éthane	90 parties
Benzène ou toluène	50 parties
40 Solution à 35% de polychlorure de vinyle dans la cyclohexanone	5 parties
Solution RF <sub>1</sub>	10 parties

Après dilution complète, on obtient une composition selon l'invention contenant environ 0,7% de résine fluorée, 1,1% de polychlorure de vinyle, 63,8% de trichloro-1,1,1 éthane, 32,3% de benzène et 2,1% de cyclohexanone, destinée plus particulièrement à la protection de matériaux poreux exposés aux intempéries et utilisés, par exemple, pour le revêtement de toitures: bardeaux bitumineux, shingles, tuiles d'argile. L'application est réalisée au rouleau ou par pulvérisation à raison de 250 à 300 ml/m<sup>2</sup>.

Par rapport à l'application de la résine fluorée seule, on note un renforcement de l'effet de déperlance et une pénétration moindre, d'où une augmentation de la protection en surface; l'accrochage des poussières atmosphériques est moindre et le développement de mousses végétales s'en trouve d'autant diminué, même sur les panneaux exposés au nord.

*Example 8:*

On opère comme dans les exemples précédents à partir des ingrédients suivants:

Méthyléthylcétone	15 parties
Solution à 50% de polyméthacrylate de méthyle dans la méthyléthylcétone	10 parties
<sup>65</sup> Trichloro-1,1,1 éthane	120 parties
Ether hexaméthylque de l'hexaméthylolmélatamine (à 99 ± 1% de matières actives)	10 parties
Solution RF <sub>1</sub>	15 parties

La composition selon l'invention ainsi obtenue qui contient environ 0,9% de résine fluorée, 2,9% de polyméthacrylate de méthyle, 5,9% d'éther hexaméthylque d'hexaméthylolmélatine, 11,8% de méthyléthylcétone et 78,5% de trichloro-1,1,1 éthane, se présente sous la forme d'un liquide homogène que l'on applique sur les matériaux à protéger à raison de 170 à 250 ml/m<sup>2</sup>.

#### Exemple 9:

On opère comme aux exemples précédents à partir des ingrédients suivants:

White spirit (moins de 5% de composés aromatiques)	80 parties
Solution à 75% d'une résine alkyde (68% d'acide gras du tallöl) dans le white spirit	5 parties
Solution RF <sub>1</sub>	5 parties

La composition selon l'invention ainsi obtenue contient environ 0,6% de résine fluorée, 4,1% de résine alkyde, 90,3% de white spirit et 5% de trichloro-1,1,1 éthane, et est appliquée à raison de 120 à 200 ml/m<sup>2</sup> sur les matériaux à protéger.

#### Exemple 10:

Sous faible agitation, on mélange successivement les ingrédients suivants:

Xylène	90 parties
Solution à 33% d'une résine polyester insaturé, préparée à partir d'une masse 60/40 de polyester/styrène, avec un mélange 50/50 de xylène et d'acétate d'éthyle	8 parties
Solution RF <sub>1</sub>	5 parties

On obtient une composition selon l'invention contenant environ 0,5% de résine fluorée, 2,5% de polyester, 90% de xylène, 2,6% d'acétate d'éthyle et 4,4% de trichloro-1,1,1 éthane.

#### Exemple 11:

Sous agitation modérée et à température ambiante ou de préférence à 35-40° C, on mélange successivement les ingrédients suivants:

Trichloro-1,1,1 éthane	120 parties
Paraffine brute (point de fusion: 35° C)	8 parties
Ether hexaméthylque de l'hexaméthylolmélatine (à 99 ± 1% de matières actives)	10 parties
Solution RF <sub>1</sub>	4 parties
Trichloromonofluorométhane	40 parties

On obtient une composition selon l'invention contenant environ 0,2% de résine fluorée, 4,4% de paraffine, 5,5% d'éther hexaméthylque de l'hexaméthylolmélatine, 67,9% de trichloro-1,1,1 éthane et 22% de trichloromonofluorométhane, sous la forme d'un liquide homogène que l'on applique à raison de 200 à 300 ml/m<sup>2</sup> pour la protection des bétons, pierres ou briques.

#### Exemple 12:

Les compositions selon l'invention décrites aux exemples 1, 2 et 11 (ci-après dénommées compositions 1, 2 ou 11) sont appliquées sur un mur constitué de plaques de béton armé, en comparaison avec des compositions A, B, C et D, non conformes à la présente invention, préparées de la même façon à partir des ingrédients indiqués dans le tableau suivant (p = parties).

Ingrédients	Composition A (p)	Composition B (p)	Composition C (p)	Composition D (p)
Trichloro-1,1,1 éthane	130	130	120	120
Paraffine brute (p.f.: 35° C)	—	—	8	—
Solution RF <sub>1</sub>	4	—	—	4
Acide lactique (d = 1,21)	—	1	—	—
Ether hexaméthylque de l'hexaméthylolmélatine (99 ± 1%)	—	12	10	—
Trichloromonofluorométhane	—	—	40	40

Les compositions 1, 2, 11, A, B, C et D sont appliquées au rouleau à peindre en deux couches à raison de 175 ml/m<sup>2</sup> pour la première et de 125 ml/m<sup>2</sup> pour la seconde, avec une période de séchage intermédiaire de 3 h. Après l'application de la seconde couche, on laisse sécher à l'air ambiant pendant 24 h, puis on vérifie l'efficacité du traitement et la protection du béton contre l'affichage dit sauvage.

A cet effet, les différentes portions de mur traitées ont été encollées à l'aide de colles à base de méthylcellulose et de carboxyméthylcellulose généralement employées pour le collage des affiches publicitaires. Trois colles commerciales ont été expérimentées séparément

- Colle Rémy en solution aqueuse à 70 g/l
- Colle Quélyd en solution aqueuse à 70 g/l
- Maxi-Colle GP en solution aqueuse à 50 g/l

On a opéré selon le procédé habituellement suivi par les colleurs d'affiches, à savoir: encollage régulier du support en béton à l'aide d'une brosse imbibée de colle, puis apposition de l'affiche et enfin

brossage de la surface totale de l'affiche avec la brosse imbibée de colle.

La facilité d'élimination de l'affiche après 24 h de séchage est appréciée, d'une part, par des essais d'élimination à sec (tentative d'arrachage de l'affiche sèche), d'autre part, par des essais d'élimination à l'état humide (remouillage superficiel de l'affiche par aspersion d'eau, repos pendant 15 min, puis tentative d'arrachage). La facilité d'élimination d'une affiche rectangulaire (1 × 0,6 m) a été cotée comme suit:

1. Arrachage très facile (moins de 20 s pour éliminer complètement l'affiche)
2. Arrachage facile (20 à 40 s)
3. Arrachage moyennement facile (3 à 6 min)
4. Arrachage difficile (6 à 15 min)
5. Arrachage très difficile (15 à 30 min)
6. Arrachage complet quasiment impossible (déchirure en épaisseur de l'affiche)

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

Composition	Colle Rémy		Colle Quélyd		Maxi-colle GP	
	Arrachage		Arrachage		Arrachage	
	A sec	Humide	A sec	Humide	A sec	Humide
Néant (mur non traité)	5	3	5	3	6	2-3
A	2-3	3	2-3	3	3	3-4
B	5	4-5	5	4-5	5	5
C	2	2-3	3	2-3	4	4-5
D	2-3	3	2	2-3	2-3	3-4
1	1	1	1	1	1-2	1-2
2	1	1-2	1	1-2	1-2	1-2
11	1	1	1	1	1-2	1-2

Ces résultats montrent que les compositions selon l'invention confèrent aux supports un excellent effet antiadhérence, supérieur à celui des compositions A, B, C et D correspondant aux éléments des compositions revendiquées pris séparément.

*Exemple 13:*

Les compositions 1, 2, 11, A, B, C et D définies ci-dessus ont été appliquées sur des parois métalliques constituées de tôles recouver-

tes d'une peinture à base de poudre d'aluminium. L'application des compositions a été réalisée par pulvérisation en deux couches avec séchage intermédiaire à l'air ambiant, de façon à déposer au total 250 ml de composition par mètre carré de surface à protéger.

Les essais d'affichage ont été effectués comme à l'exemple 12 avec les mêmes colles et après un séchage de 24 h à l'air ambiant.

Le tableau suivant rassemble les résultats observés en ce qui concerne la facilité d'arrachage des affiches.

Composition	Colle Rémy		Colle Quélyd		Maxi-colle GP	
	Arrachage		Arrachage		Arrachage	
	A sec	Humide	A sec	Humide	A sec	Humide
Néant (paroi non traitée)	6	5	6	5	6	6
A	2-3	3	2-3	3	3	3
B	5	4	5-6	4-5	6	6
C	3	2-3	3	3	3-4	4
D	3	3	2-3	3	3	3
1	1	1	1	1	2	2
2	1	1	1	1	2	2
11	1	1	1	1	2	2

Les meilleures performances sont obtenues avec les compositions 1, 2 et 11 selon l'invention.

*Exemple 14:*

Sur une portion du mur exposé plein est d'un pavillon revêtu d'un enduit au mortier lissé et recouvert depuis plus d'un an d'une peinture à base de dérivés acryliques en émulsion, on applique au rouleau à peindre la composition 11 en deux couches successives

avec séchage intermédiaire à l'air ambiant, de façon à déposer à chaque couche 150 ml/m<sup>2</sup>.

Sur deux autres portions du même mur, on procède de la même façon avec les compositions C et D.

On constate que la composition 11 selon l'invention confère à ce mur, habituellement souillé par des déjections d'hirondelles qui viennent construire leurs nids sous les corniches de la toiture, une excellente protection; une aspersion d'eau par jet suffit pour éliminer les souillures alors que, avec les compositions C et D, un brossage énergique est nécessaire pour remettre le mur en état.