

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 477 563

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 04791**

(54) Procédé de préparation d'une composition visant à empêcher le collage d'affiches et l'apposition d'inscriptions, composition et procédé correspondants de protection de supports muraux.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 D 3/393.

(22) Date de dépôt..... 4 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 11-9-1981.

(71) Déposant : Société dite : SOCIETE POUR LE DEVELOPPEMENT DE LA RECHERCHE INDUSTRIELLE, SODRI, résidant en France.

(72) Invention de : Ernest Louis Deshayes.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jacques Peusset, conseil en brevets,
3, square de Maubeuge, 75009 Paris.

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION VISANT A EMPECHER LE COLLAGE D'AFFICHES ET L'APPOSITION D'INSCRIPTIONS, COMPOSITION ET PROCEDE CORRESPONDANTS DE PROTECTION DE SUPPORTS MURAUX.

La présente invention concerne une formulation ou 5 composition liquide que l'on applique sur des supports muraux par tous moyens appropriés par exemple par badigeonnage, en vue de rendre sinon impossible du moins difficile le collage d'affiches ainsi que l'apposition d'inscriptions ou de graffiti sur ces supports muraux. Une composition liquide de ce genre a déjà 10 été décrite dans le brevet français 2 205 912 déposé le 7 novembre 1972.

On sait que ces compositions liquides de protection doivent satisfaire à une pluralité d'exigences tenant d'ailleurs à la diversité des matériaux à protéger, de même qu'à la pluralité 15 des produits pouvant être appliqués sur ces matériaux pour assurer le collage des affiches ou pour y porter des inscriptions. Il est, en effet, indispensable que la composition liquide puisse assurer la protection des affiches de toutes sortes et des parois extérieures d'un bâtiment quel que soit le matériau de construction 20 employé : ciment, pierres de taille, briques, pierres meulières, ou parpaings. Il faut aussi que la composition de protection une fois enduite sur le mur, empêche le collage des affiches quelle que soit la nature de la colle utilisée, et rende malaisée l'apposition de graffiti ou, à tout le moins, permette leur effaçage par 25 un simple essuyage, quel que soit l'instrument utilisé tel que craies, crayons, feutres, bidons aérosols contenant de la peinture ou analogues.

De telles compositions sont surtout destinées à la protection des parois extérieures et elles sont, par conséquent, 30 soumises aux conditions climatiques ambiantes. Aussi, doivent-elles pouvoir résister aux agents climatiques, notamment à la pluie et au gel, et conserver une efficacité prolongée d'au moins plusieurs mois pour éviter des fréquences de traitement trop rapprochées. Bien entendu, elles doivent être aussi pratiquement incolores et inodores. Enfin, il convient que la composition liquide de protection que l'on applique sur les murs ne soit pas néfaste pour eux, c'est-à-dire qu'elle ne rende pas difficile la "respiration" des matériaux de construction.

Compte tenu du grand nombre d'exigences que doivent 40 remplir de telles compositions, il semblerait qu'aucune d'entre

elles s'avèrent à l'heure actuelle pleinement satisfaisantes. Parmi les compositions connues, on peut citer celle qui fait l'objet du brevet français 2 205 912 précité. La composition visée ci-dessus renferme, en mélange, une pluralité de solvants de nature différente, notamment un produit pétrolier intermédiaire entre l'essence et le lampant, connu sous le nom de "white spirit", de l'huile de ricin, du styrol, du formol, de l'alcool butylique et de l'eau. Toutefois, une telle composition ne donne pas entièrement satisfaction.

10 La société déposante a maintenant découvert que l'efficacité d'une composition de protection résulte certes, ainsi qu'on pouvait le supposer, de l'action conjuguée des divers solvants qui y sont incorporés mais que, de façon surprenante, cette action conjuguée ne peut être obtenue qu'en mélangeant 15 ces divers solvants suivant un ordre prédéterminé critique.

Ainsi, la présente invention vise à proposer un procédé de préparation d'une composition de protection permettant d'atteindre les résultats recherchés, énoncés plus haut, c'est-à-dire d'empêcher le collage d'affiches et l'apposition d'inscriptions sur 20 des supports muraux, quelle que soit la nature des matériaux de construction, de la colle et des encres ou autres produits utilisés pour apposer lesdites inscriptions.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'une composition destinée à empêcher le collage 25 d'affiches et l'apposition d'inscriptions sur des supports muraux, ladite composition consistant en un mélange de cire(s) et d'une pluralité de solvants caractérisé par le fait qu'à un mélange (A) contenant, d'une part, au moins une cire sensiblement incolore, synthétique ou naturelle dissoute dans un solvant approprié, d'autre part, une solution aqueuse contenant un agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante pour donner un polysiloxane et au moins un catalyseur de polymérisation dudit agent monomère, on incorpore, en premier lieu, du xylène puis un mélange (B) de styrène et d'huile de ricin ou inversement le mélange (B) précité puis du xylène, en second lieu, un mélange (C) de toluène et d'alcool butylique, en troisième lieu, du "white spirit", en quatrième lieu, de l'éthanol puis du méthanol ou inversement, en cinquième lieu, de l'eau et en sixième lieu, une essence de pétrole.

40 Dans la présente invention, la cire sensiblement inco-

lore non minérale, synthétique ou naturelle est prise dans le groupe formé par la cire de carnauba blanchie, la cire de Chine, la cire de lignite ou cire montan, la cire de chloronaphtalène, la cire d'abeilles ou la cire de canne à sucre. On préfère utiliser la cire de carnauba blanchie dissoute dans du "white spirit".

Préalablement à son mélange à la solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante on incorpore dans la solution de cire dissoute dans un solvant, de l'huile de silicone. Parmi les huiles de silicone utilisables, on préfère celles qui sont vendues sous la désignation commerciale de "RHODORSIL 47 V 300" ou "PROLABO N° 27 425 31". La solution initiale de cire dissoute dans un solvant contient, d'une part, de 14 à 18% de cire et, de préférence, environ 16% et, d'autre part, de 1 à 3% d'huile de silicone et, de préférence, 2%, les pourcentages précités étant exprimés en poids par rapport au poids total de la solution initiale de cire. La mise en solution de la cire sensiblement incolore dans un solvant approprié et l'incorporation à cette solution, d'une huile de silicone peut être réalisée dans un mélangeur de type classique, fonctionnant à vitesse lente.

L'agent monomère en solution aqueuse qui est ajouté à la solution de cire pour confectionner le mélange (A) est, de préférence, du dichlorodiméthylsilane ; cet agent monomère est vendu dans le commerce sous le nom de "METHYL SILICONATE DE POTASSIUM" par la société dite "RHONE POULENC". La solution aqueuse de l'agent monomère contient aussi une quantité appropriée d'un accélérateur de polymérisation. On préfère utiliser comme accélérateur de polymérisation celui vendu sous la désignation de "NORANIUM M2SH" (sels d'ammonium quaternaire) par la société "PIERREFITTE-AUBY". La solution aqueuse de l'agent monomère est, de préférence, alcaline, son pH étant compris entre 11 et 13. On préfère utiliser comme agent d'alcalinisation l'hydroxyde de potassium. L'agent monomère polymérisable contenu dans la composition de protection selon l'invention est destiné à polymériser au contact de l'air, une fois que la composition a été appliquée sur des supports muraux à protéger. Par conséquent, la polymérisation est effectuée *in situ*, à l'air et dans les conditions climatiques ambiantes, pour donner un polysiloxane ayant deux groupements méthyles par atome de silicium. La solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable *in situ*.....

contient avantageusement de 8 à 12 % et, de préférence, environ 10 % d'agent monomère, ces pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids total de la solution précitée.

La composition de protection finale est avantageusement conservée à l'abri de l'air dans des récipients fermés qui ne sont ouverts qu'au moment de l'utilisation de ladite composition. En variante, on peut préparer les mélanges (A) et (B) ci-dessus et les entreposer séparément, puis au moment de l'emploi, on incorpore au mélange (A) et dans l'ordre indiqué ci-dessus le mélange (B) et les solvants énumérés plus haut. Il y a lieu de souligner que l'ordre selon lequel doivent être ajoutés les solvants au mélange (A) est impératif pour l'obtention d'une composition satisfaisant aux buts recherchés : seul, l'ordre d'introduction du xylène et du mélange (B) de même que l'ordre d'introduction de l'éthanol et du méthanol peuvent être intervertis.

L'une des caractéristiques essentielles du procédé de préparation selon l'invention tient non seulement à l'ordre d'introduction des solvants mais aussi à la nature particulière des solvants mis en oeuvre. C'est ainsi que le xylène que l'on ajoute en deuxième ou troisième lieu au mélange (A) est un composé qui appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques. Et l'on pourrait donc supposer que le xylène puisse être remplacé par d'autres hydrocarbures aromatiques voisins. Toutefois, la société déposante a observé que seul parmi les hydrocarbures aromatiques courants, le xylène et, plus précisément, l'o-xylène donnait de bons résultats. On pourrait aussi penser à substituer l'essence de térébenthine au "white spirit" que l'on ajoute, en quatrième lieu, au mélange (A) après y avoir incorporé le xylène, les mélanges de solvants (B) et (C), mais l'essence de térébenthine présente l'inconvénient d'entraîner un jaunissement des supports muraux sur lesquels a été appliquée la composition liquide de protection, alors que l'une des qualités essentielles recherchée pour une composition de protection est justement de ne pas modifier l'aspect ou la coloration des supports muraux.

L'alcool butylique en mélange avec du toluène qui est ajouté, en troisième lieu, au mélange (A) est, de préférence, du n-butane-ol-1. On préfère également que l'éthanol ou le méthanol que l'on ajoute en cinquième ou sixième lieu au mélange (A) soit

des alcools purs dénaturés disponibles dans le commerce. En outre, l'essence ajoutée, en dernier lieu, est avantageusement une coupe pétrolière ayant un point éclair..... compris entre 18 °C et 22 °C.

5 La présente invention a aussi pour objet une composition liquide de protection obtenue par le procédé de préparation ci-dessus défini.

La composition liquide de protection selon l'invention a, de préférence, la formulation suivante (les pourcentages 10 ci-après étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition liquide) :

- de 45 à 70 % et, de préférence, environ 50 % de mélange (A) ;

- de 1 à 5 % et, de préférence, environ 3 % de xylène;

15 - de 4 à 8 % et, de préférence, environ 5 % de styrène ;

- de 1,5 à 3 % et, de préférence, environ 2 % d'huile de ricin ;

- de 1 à 2,5 % et, de préférence, environ 2 % de toluène ;

- de 1 à 5 % et, de préférence, environ 3 % d'alcool butylique ;

- de 5 à 8 % et, de préférence, environ 7 % de "white spirit" ;

25 - de 7 à 15 % et, de préférence, environ 10 % d'éthanol ;

- de 1 à 5 % et, de préférence, environ 3 % de méthanol ;

- de 1 à 5 % et, de préférence, environ 3 % d'essence 30 de pétrole ayant un point éclair..... compris entre 18°C et

22 °C, le reste étant constitué par de l'eau.

Le mélange (A) de la composition liquide de protection selon l'invention contient avantageusement (les pourcentages ci-dessous étant exprimés en poids par rapport au poids 35 total de la composition liquide de protection) :

- de 28 à 45 % et, de préférence, environ 30 % de solution de cire dissoute dans un solvant ;

- de 20 à 25 % et, de préférence, environ 20 % de solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la 40 température ambiante.

Ainsi qu'on l'a indiqué ci-dessus, la composition liquide de protection selon l'invention peut être confectionnée à l'avance et stockée à l'abri de l'air, afin d'empêcher l'évaporation des solvants qu'elle contient, dans des récipients ou 5 conteneurs fermés hermétiquement. Dans ce cas, au moment de la mise en oeuvre, le contenu liquide des récipients ou conteneurs doit être agité ou mélangé. On peut aussi, si on le désire, préparer la composition liquide de protection, juste au moment de l'emploi, en mélangeant les divers ingrédients indiqués selon 10 le procédé de préparation ci-dessus défini. Dans cette variante, les mélanges (A) et (B) peuvent être préparés à l'avance et stockés séparément jusqu'au moment de la confection de la composition liquide de protection.

La composition liquide de protection selon l'invention 15 peut être appliquée par exemple par enduction, badigeonnage, etc..... sur la plupart des supports muraux constituant les parois extérieures d'un bâtiment notamment : ciment, pierres de taille, briques, parpaings, agglomérés d'amiante-ciment, bois etc... sous réserve que ces derniers ne soient pas 20 revêtus d'une couche de peinture pouvant être dissoute par l'un des solvants contenus dans la composition liquide de protection de l'invention.

La présente invention a enfin pour objet un procédé de traitement de supports muraux, notamment les parois extérieures d'un bâtiment en vue d'empêcher le collage d'affiches ou l'apposition d'inscriptions sur lesdits supports, caractérisé par le fait que l'on applique par tous moyens appropriés tels que..... badigeonnage à la brosse, la composition liquide de protection ci-dessus définie 30 sur les supports muraux à protéger, cette composition liquide étant utilisée à raison de 1 kg pour une surface à protéger de 8 m² à 25 m² et, de préférence, d'environ 12 m².

Les deux exemples suivants illustrent la présente invention :

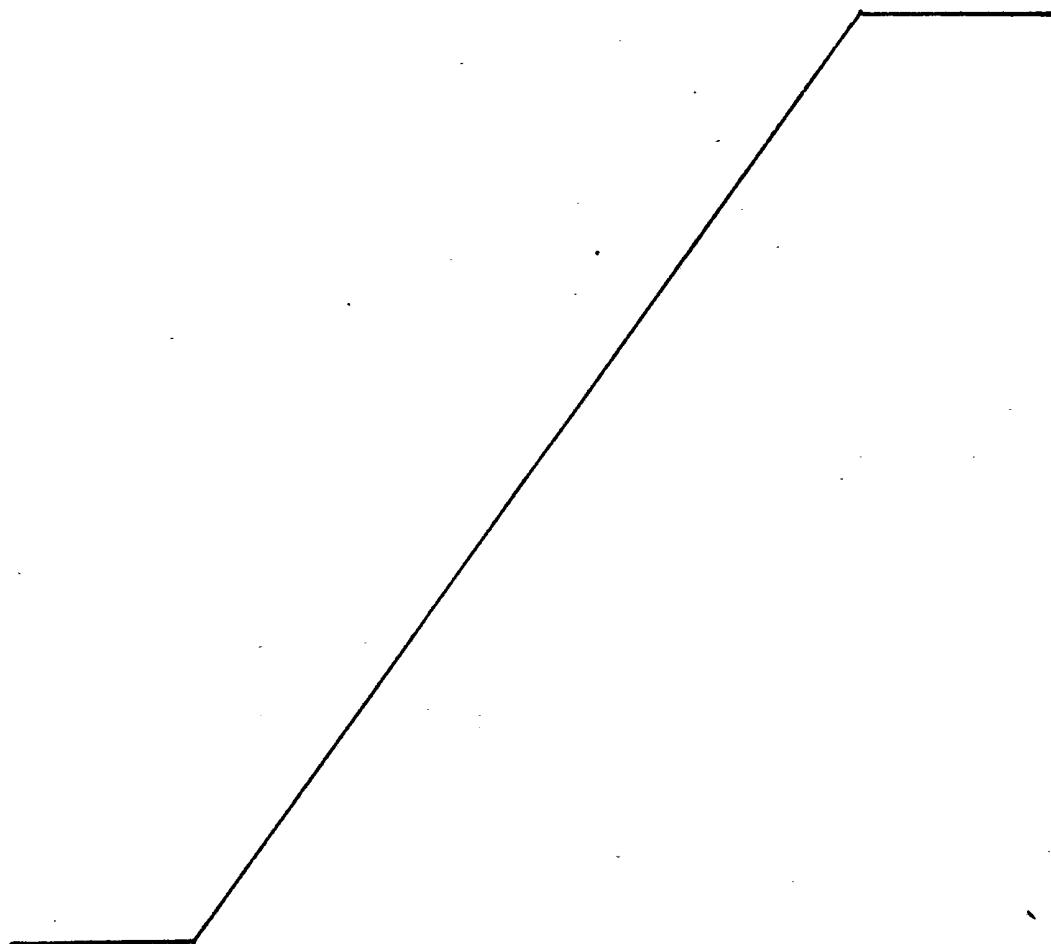
35 EXEMPLE 1 : on prépare comme suit une composition liquide de protection (les pourcentages ci-après indiqués étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition sauf indication contraire)

	INGREDIENTS	%
5		
10	Mélange (A): { solution de cire dissoute dans un solvant (1).....,..... solution alcaline d'un agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante(2)	30 % 20 %
15	o-xylène.....	3 %
20	Mélange (B) : { styrène..... huile de ricin brute (non déshydratée).....	5 % 2 %
25	Mélange (C): { toluène..... n-butane-ol-1.....	2 % 3 %
	"White spirit".....	7 %
	Ethanol.....	10 %
	Méthanol.....	3 %
	Eau.....	qs
	Essence de pétrole ayant un point éclair compris entre..... 18 °C et 22 °C (vendu dans le commerce sous la désignation d'essence de degré d'évaporation "F" ou "S")	3 %
30	(1) préparée en dissolvant 80 g de cire de CARNAUBA blanchie dans 500 g de "White spirit" en y ajoutant 6 g d'huile de silicium "Rhodorsil 47V300" (2) solution alcaline contenant 10 % de "méthylsiliconate de potassium" vendu par la société "RHONE POULENC" et 2 % de "NORANIUM M2SH" (accélérateur de polymérisation)	

- L'incorporation des ingrédients et leur mélange s'effectuent dans un mélangeur du type classique à vitesse lente et en cuve close. Les ingrédients sont ajoutés au mélange (A) dans l'ordre indiqué par le tableau ci-dessus en allant de haut en bas.
- 5 A la suite de l'incorporation d'un nouvel ingrédient, on procède à chaque fois à un mélange mécanique de durée variable en fonction de la nature de celui-ci.

10 La composition liquide ci-dessus peut être appliquée à la brosse, en une ou plusieurs couches, sur les parois extérieures d'un bâtiment, par exemple, sur un enduit de ciment ou des pierres de taille à raison d'un kg pour 8 m² à 25 m² de surface à protéger. On constate que l'efficacité de ce badi-geonnage est d'une année au moins.

15 EXEMPLE 2 : On prépare comme suit une composition liquide de protection (les pourcentages ci-dessous étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition, à moins qu'il en soit indiqué autrement).



	INGREDIENTS	%
5	Mélange (A) : { solution de cire dissoute dans un solvant (1)..... solution alcaline d'un agent monomère... polymérisable à l'air et à la température ambiante(2)	25 20
10	o-xylène.....	4
	Mélange (B) : { styrène..... huile de ricin brute (non déshydratée).....	5 2
15	Mélange (C) : { toluène..... n-butane-ol-1.....	3 4
	"White spirit".....	7
	Ethanol.....	11
20	Méthanol.....	4
	Eau..... qs	
	Essence de pétrole ayant un point éclaircompris entre 18 °C et 22 °C (vendu dans le commerce sous la désignation d'essence de degré d'évaporation "F" ou "S").....	3
25	(1) préparée en dissolvant 80 g de cire de Chine dans 300 g d'éthanol et en y ajoutant 8 g d'huile de silicium "RHODORSIL 47 V 300"	
30	(2) solution alcaline contenant 10 % de "méthylsiliconate de potassium" vendu par la société "RHONE POULENC" et 2 % de "NORANIUM M2SH" (accélérateur de polymérisation).	

Les ingrédients sont ajoutés au mélange (A) dans l'ordre indiqué par le tableau ci-dessus en partant du haut de ce tableau et en se déplaçant vers le bas.

La composition dite de protection ci-dessus peut être 5 appliquée sur différents types de supports muraux et notamment, par application à la brosse etc....

On observe que l'enduction de supports muraux avec les compositions liquides des exemples 1 et 2 empêche l'application de colle ou l'adhérence d'affiches auto-collantes et 10 rend difficile, sinon impossible, l'apposition de graffiti ou d'inscriptions au moyen de craies, crayons feutres, bombes aérosols, etc, ces inscriptions, si elles peuvent avoir lieu, pouvant alors être aisément enlevées par un simple essuyage à l'aide d'un chiffon ou d'une brosse légère par exemple.

15 Il est bien entendu que les modes de réalisation ci-dessus décrits ne sont aucunement limitatifs et pourront donner lieu à toutes modifications désirables sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

Revendications

- 1 - Procédé de préparation d'une composition destinée à être appliquée sur des supports muraux dans le but d'empêcher le collage d'affiches et l'apposition d'inscriptions sur 5 lesdits supports, ladite composition consistant en un mélange de cire(s) et d'une pluralité de solvants, caractérisé par le fait qu'à un mélange (A) contenant, d'une part, au moins une cire sensiblement incolore, synthétique ou naturelle dissoute dans un solvant approprié, d'autre part, une solution aqueuse 10 contenant un agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante pour donner un polysiloxanne et au moins un catalyseur de polymérisation dudit agent monomère, on incorpore en premier lieu, du xylène puis un mélange (B) de styrène ou d'huile de ricin ou inversement le mélange (B) pré- 15 cité puis du xylène, en second lieu, un mélange (C) de toluène et d'alcool butylique, en troisième lieu, du "white spirit", en quatrième lieu, de l'éthanol puis du méthanol ou inversement, en cinquième lieu, de l'eau et en sixième lieu, une essence de pétrole.
- 20 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la cire sensiblement incolore non minérale, synthétique ou naturelle, est prise dans le groupe formé par la cire de carnauba blanchie, la cire de Chine, la cire de lignite ou cire montan, la cire de chloronaphtalène, la cire d'abeilles ou 25 la cire de canne à sucre.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise la cire de carnauba blanchie dissoute dans du "white spirit".
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par 30 le fait que, préalablement à son mélange à la solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante, pour confectionner le mélange (A), on incorpore dans la solution de cire dissoute dans un solvant, de l'huile de silicone.
- 35 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que, préalablement à son mélange à la solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante, la solution initiale de cire dissoute dans un solvant contient d'une part, de 14 à 18 % de cire et d'autre part, de 40 1 à 3 % d'huile de silicone, les pourcentages précités étant

exprimés en poids par rapport au poids total de la solution de cire.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante est une solution alcaline, dont le pH est compris entre 11 et 13, qui contient de 8 à 12 % d'agent monomère, ces pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids total de la solution aqueuse considérée.

10 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise à titre de xylène, l'oxyxylène, à titre d'alcool butylique, le n-butane-ol-1, à titre d'huile de ricin du mélange (B), de l'huile de ricin brute et que l'essence ajoutée, en dernier lieu, est une coupe pétrolière 15 ayant un point éclair..... compris entre 18 °C et 22 °C.

8 - Composition liquide de protection obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

9 - Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient, (les pourcentages ci-après étant 20 exprimés en poids par rapport au poids total de la composition liquide) :

- de 45 à 70 % de mélange (A) ;
- de 1 à 5 % de xylène ;
- de 4 à 8 % de styrène ;
- 25 - de 1,5 à 3 % d'huile de ricin ;
- de 1 à 2,5 % d'alcool butylique ;
- de 5 à 8 % de "white spirit" ;
- de 7 à 15 % d'éthanol ;
- de 1 à 5 % de méthanol, et
- 30 - de 1 à 5 % d'essence de pétrole ayant un point éclair..... compris entre 18 °C et 22 °C, le reste étant constitué par de l'eau.

10 - Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle contient environ 50 % de mélange (A) ; environ 3 % de xylène ; environ 5 % de styrène ; environ 2 % d'huile de ricin ; environ 20 % de toluène ; environ 3 % d'alcool butylique ; environ 7 % de "white spirit" ; environ 10 % d'éthanol ; environ 3 % de méthanol et, environ 3 % d'essence de pétrole ayant un point éclair..... compris entre 18 °C et 40 22 °C, le reste étant constitué par de l'eau, les pourcen-

tages ci-dessus étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

11 - Composition selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée par le fait que le mélange (A) contient d'une part, de 28 à 45 % de solution de cire dissoute dans un solvant et, d'autre part, de 20 à 25 % de solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante, les pourcentages précités étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

10 12 - Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le mélange (A) contient environ 30 % de solution de cire dissoute dans un solvant et environ 20 % de solution aqueuse de l'agent monomère polymérisable à l'air et à la température ambiante, ces pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

13 - Procédé de traitement de supports muraux, notamment des parois extérieures d'un bâtiment en vue d'empêcher le collage d'affiches ou l'apposition d'inscriptions sur lesdits supports muraux, caractérisé par le fait que l'on applique sur 20 les supports muraux à protéger, par des moyens appropriés, tels que badigeonnage à la brosse, la composition liquide selon l'une des revendications 9 à 12, cette composition étant utilisée à raison de 1 kg pour une surface à protéger de 8 à 25m².