

(12) BELGISCHE OCTROOIAANVRAAG

(41) Publicatiedatum : 05/01/2021

(21) Aanvraagnummer : BE2019/5349

(22) Indieningsdatum : 28/05/2019

(62) Afsplitst van basisaanvraag :

(62) Indieningsdatum basisaanvraag :

(51) Internationale classificatie : C04B 20/10, C04B 20/12, C04B 26/06

(30) Voorrangsgegevens :

(71) Aanvrager(s) :

SIDEC nv

2490, BALEN
België

(72) Uitvinder(s) :

VAN DER HEIJDEN Sam
9100 SINT-NIKLAAS
België

VANDEBROEK Mark Lode
3580 BERINGEN
België

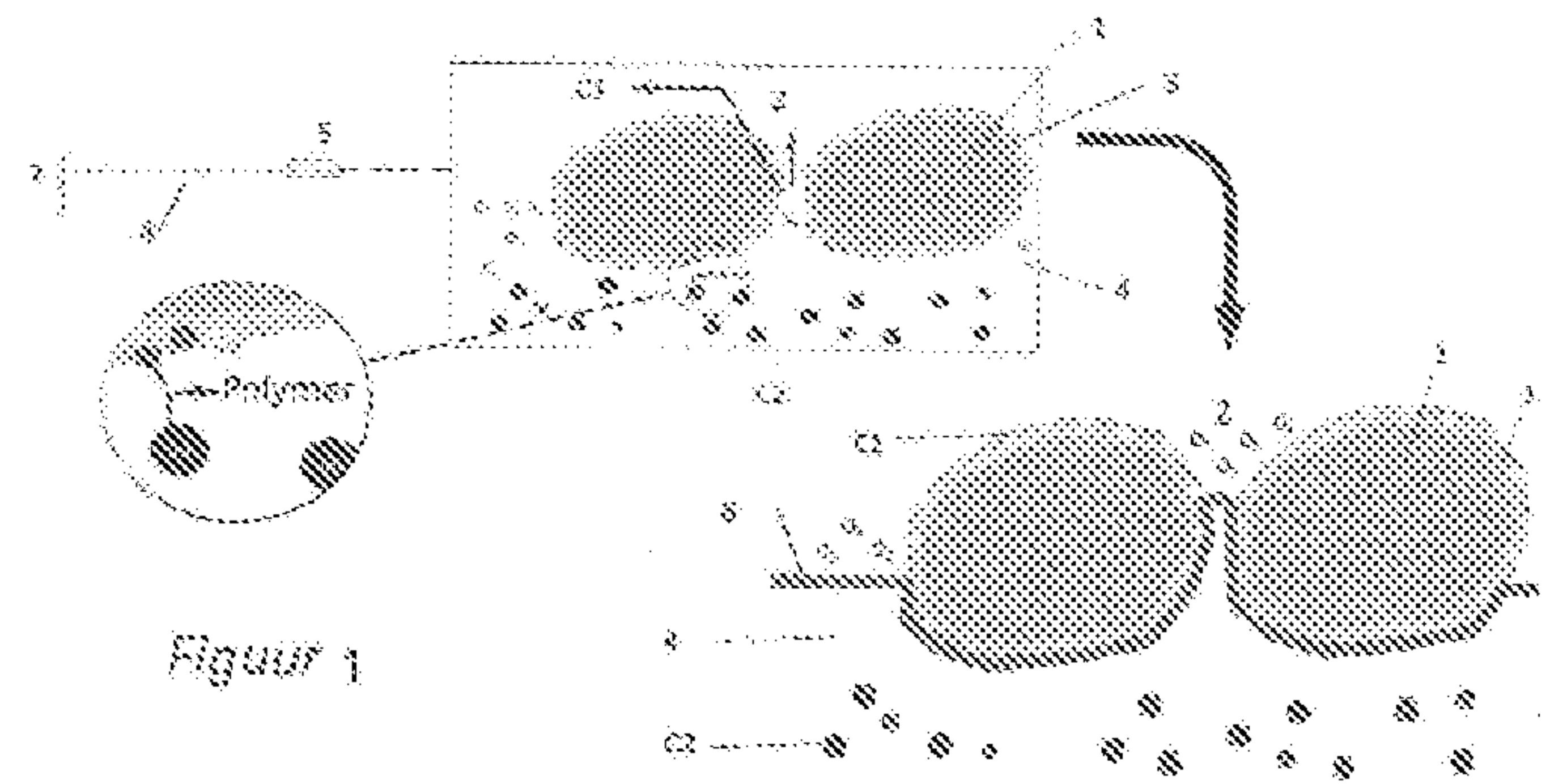
DE RYBEL Nils
9000 GENT
België

DE CLERCK Karen
9051 AFSNEE
België

D'HOOGHE Dagmar Rafaël J.
9052 ZWIJNAARDE
België

(54) GRANULAAT EN BIJHOREND GEUR- EN EMISSIEARME COATING IN HET BIJZONDER BOUWELEMENTCOATING, BIJVOORBEELD VLOERCOATING, OP BASIS VAN EEN RADICALAIRE POLYMERISATIE

(57) Granulaat voor een op radicalaire ketengroepolymerisatie gebaseerde coating formulatie, geschikt om inhibitie van harspolymerisatie door omgevingslucht te minimaliseren, Granulaat samenstelling, Coating formulatie kit, en proces voor het aanbrengen van een op radicalaire ketengroepolymerisatie gebaseerde coating formulatie kit.



**« GRANULAAT EN BIJHOREND GEUR- EN EMISSIEARME COATING IN HET
BIJZONDER BOUWELEMENTCOATING, BIJVOORBEELD VLOERCOATING, OP
BASIS VAN EEN RADICALAIRE POLYMERISATIE »**

Technisch domein

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een formulatie van een granulaat voor coatings, in het bijzonder
5 bouwelementcoatings, bijvoorbeeld vloercoatings.

In een tweede aspect, omvat de onderhavige uitvinding een samengesteld granulaat dewelke het granulaat bevat.

In een derde aspect, betreft de onderhavige uitvinding een kit om een oppervlak te bekleden met een coating

10 In een vierde aspect, is de onderhavige uitvinding gerelateerd tot een methode om een (vloer)coating aan te brengen op een oppervlak.

Technologische achtergrond van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een granulaat
15 gebruikt voor coating formulaties op basis van radicalaire ketengroeipolymerisatie waarbij reactieharsen worden gebruikt en op andere aspecten van coatings.

Vloercoatings zijn heel populair. Vaak bevatten deze coatings zand of grind of andere, al dan niet gekleurde granulaten
20 dewelke gebonden worden met een hars en soms bedekt worden met een top coating om deze te beschermen en de indringing van water te voorkomen. Deze granulaten dragen zowel bij tot de esthetische, mechanische als antislip eigenschappen van de bekomen coating. De bijhorende coatingformulaties polymeriseren rechtstreeks op de vloer bij
25 omgevingscondities met als variabele winter- of zomercondities. Het voordeel van coating technologie gebaseerd op radicalaire ketengroeipolymerisatie van, methacylaten en/of acylaten (afgekort als

(M)A), is dat de coating op uurschaal volledig kan worden uitgehard, terwijl andere coatings zoals deze gebaseerd op stapsgewijze polymerisatie (epoxy of polyurethaan gebaseerde systemen) een veel langere tijd nodig hebben, meestal ten minste zes uur of langer, dus eerder werkdagschaal, wat betekent dat een volledige vloeropbouw –
5 dewelke bestaat uit meerdere lagen - meerdere dagen in beslag neemt.

De verwerking van reactieharsen op basis van (M)A in het kader van vloercoatings gaat normaal samen met een sterke offensieve geur en een significante lucht gebonden toxiciteit, in het bijzonder
10 wanneer significante hoeveelheden (co)monomeer met hoge dampdruk gebruikt worden zoals methylmethacrylaat (MMA). Deze monomeren hebben ook vaak een laag vlampunt en verhogen aldus ook de kosten wanneer deze worden behandeld tijdens productie, verpakking, transport en toepassing.

15 Radicalaire ketengroeipolymerisatie van (M)A monomeer of comonomeren al dan niet in de aanwezigheid van oligomeer/polymeer met tertiaire amines, benzoylperoxide als radicalaire initiator en was of paraffine als een zuurstofbarrière om een (M)A-vloerbekledingshars te vormen is een breed toegepaste verwerkingstechnologie voor coatings in
20 de bouwindustrie.

Een uitgeharde coating met de juiste formulatie vertoont een relatief goede chemische weerstand tegen zwakke zuren en basen (courant gebruikt bv. in voedingsindustrie), UV resistentie en slijtvastheid. Ten gevolge van het gebruik van monomeren met lage dampdruk zoals
25 MMA hebben dergelijke coatings echter problemen met geur, monomeeremissies, toxiciteit en ontvlambaarheid, in het bijzonder tijdens de plaatsing van de coating.

Er zijn geurarme (M)A-bekledingsformulaties bekend, die grotendeels bestaan uit enigszins hogere maar niet zeer hoge molaire
30 massa monomeren omdat opname van te grote verbindingen zoals te

zware oligomeren en polymeren vaak de aanbrenging van de bekleding compliceren, in het bijzonder in coatings met een laag molaire massa oplosmiddel of in de afwezigheid van oplosmiddelen. Het beheersen of verminderen van de geur vermindert, in veel gevallen, vaak ook de toxiciteit aangezien veel van de vluchtige stoffen die verantwoordelijk zijn voor de geur, ook bijdragen aan de toxiciteit.

Een probleem met geurarme (M)A-reactieharsen is zuurstofinhibitie wat leidt tot vroegtijdige beëindiging van de polymerisatiereactie. Zo reageren de radicalen, gevormd door de radicale initiator aan of in de buurt van het oppervlak snel met zuurstof uit de lucht en worden aldus gedeactiveerd. Dit geeft aanleiding tot geen of onvolledige polymerisatie waardoor het oppervlak van dergelijke coatings vaak kleverig blijft.

Bij het gebruik van volatiele (i.e. met een dampdruk rond 3.9 kPa) monomeren wordt dit tegengegaan door het toevoegen van paraffine of was. Deze was wordt, ten gevolge van de aanwezigheid van volatiele monomeren, naar de oppervlaktelaag gestuwd na een zekere reactiegraad, waardoor de paraffine zuurstofindringing minimaliseert. Deze modificatie kan eventueel gecombineerd worden met het oplossen van polymeer in deze (volatiele) monomeren. Wanneer het volatiele monomeer verdampt geeft dit tevens aanleiding tot filmvorming ten gevolge van fysische droging, wat tevens de diffusie van zuurstof in de coating onderdrukt. Bij volatiele monomeren kan dus het optreden van zuurstofinhibitie sterk afgeremd worden, en wordt snelle uitharding tot voldoende hoge monomeerconversie verkregen. Dergelijke modificaties zijn echter niet toepasbaar bij geurarme (M)A-harsen, waarbij noch volatiele monomeren noch andere volatiele oplosmiddelen wenselijk zijn.

Het is bijgevolg verre van evident om een goede balans tussen de werktijd (plaatsing), de uithardingstijd en het minimaliseren van gezondheidsrisico's te vinden; in het bijzonder voor geurarme (M)A

systemen. De behoefte aan een alternatieve methode om de negatieve effecten van zuurstofinhibitie tegen te gaan zonder het noodzakelijk gebruik van vluchtige monomeren of oplosmiddelen blijft een kritisch punt.

5 **Prior art**

Er waren reeds enkele verbeteringen gedaan betreffende de harsen voor vloercoatingformulaties, in het bijzonder door het vervangen van acrylaten in het hars door minder volatiele (M)A monomeren, om zo het geurprobleem en het volatiliteitsprobleem op te lossen, en terwijl
10 redelijke snelle harding en een breed temperatuurwerkgebied beschikbaar te hebben.

Amerikaans octrooischrift US 7 049 355 beschrijft een vloercoatingformulering omvattende geurarme (M)A-monomeren, eventueel aangevuld met een prepolymeer, een paraffine en / of was,
15 en een redox-systeem, bevattende een versneller en een peroxidekatalysator of initiator in een voldoende hoeveelheid. Hierbij dient opgemerkt dat altijd een (M)A monomeer aanwezig is.

Amerikaans octrooischrift US 9 657 191 beschrijft een uithardbare, lage geur, vloeibare bekledingssamenstelling, die
20 gemakkelijk wordt aangebracht bij kamertemperatuur zonder externe verwarming, bruikbaar bijvoorbeeld als een proces voor het verkrijgen van coatings voor vloertoepassingen, omvattende:

- a) een reactief op acryl gebaseerd polymeer omvattende (M)A functioneel hangende groepen
- 25 b) reactieve onverzadigde monomeren, typisch acrylische of methacrylische monomeren, vaak polyfunctionele monomeren;
- c) een thermische of UV-geactiveerde radicaalinitiator, en in vele uitvoeringsvormen;
- d) een inerte en niet-polaire was of viskeuze olie, bijvoorbeeld
30 een paraffinisch materiaal;

e) eventueel een tertiair amine, bijvoorbeeld een tertiaire amineversneller gebruikt met een thermisch geactiveerde radicaalinitiator.

US 9175171 beschrijft ook reactieve harsen gebaseerd op methacrylaat dewelke bestaat uit:

- a) van 0.1 tot 15% van de massa aan (M)A,
- b) van 30 tot 50% van de massa aan methyl methacrylaten,
- c) van 15 tot 40% van de massa aan (M)A gebaseerd polymer en/of oligomeren
- d) van 0 tot 10% van de massa aan vernetende stoffen
- e) van 0 tot 5% van de massa aan versnellers
- f) andere hulpstoffen en toevoegmiddelen.-

Volgens dit document, zijn deze reactieve harsen een uitstekende basis voor formulaties welke meestal gebruikt worden voor wegmarkeringen en vloercoatings en verbetert het gebruik van urethaan gefunctionaliseerde acrylaten merkbaar de karakteristieke eigenschappen van de reactieve harsen.

Reactieve harsen gebaseerd op (M)A met urethaan uit octrooischrift US9175171 vertonen duidelijk een vermindering aan geur, aangezien de volatiele componenten deels geëlimineerd zijn. Voorts vertonen de (M)A harsen goede flexibiliteit gecombineerd met hoge mechanische stabiliteit. Ze hebben ook goede stromingseigenschappen en uitstekende oppervlakte eigenschappen.

Hoewel de tekst een uitvoerige beschrijving geeft op gebied van de vorming van harsen, blijft het gebruik van harsen samen met granulaten heel weinig beschreven, en werd het meeste onderzoek gedaan naar de hars component van de coating.

Er is echter een stijgende vraag naar meer "natuurlijke" coatings, zoals eerder genoemde coating formulaties voor dewelke de

eigenschappen en de harding van het hars niet negatief geïmpacteerd wordt door de aanwezigheid van het granulaat.

Er is behoefte aan een coating formulatie welke makkelijk toepasbaar is op een brede selectie aan ondergronden, welke makkelijk
5 geproduceerd kan worden met minder of zonder geur en vluchtige organische componenten, en toch toepasbaar voor een breed gamma aan verschillende instrooimaterialen zoals, grind, marmer, glas, zand en elk ander korreltype zoals polymeerkorrels.

Korte samenvatting van de uitvinding

10 Tenzij anders gedefinieerd hebben alle termen die gebruikt worden in de beschrijving van de uitvinding, ook technisch en wetenschappelijke termen, de betekenis zoals ze algemeen begrepen worden door de vakman in het technisch veld van de uitvinding. Voor
een betere beoordeling van de beschrijving van de uitvinding, worden
15 de volgende termen expliciet uitgelegd.

“Een”, “de” en “het” refereren in dit document naar zowel het enkelvoud als het meervoud tenzij de context duidelijk anders veronderstelt. Bijvoorbeeld, “een segment” betekent een of meer dan één segment.

20 De termen “omvatten”, “omvattende”, “bestaan uit”, “bestaande uit”, “voorzien van”, “bevatten”, “bevattende”, “behelzen”, “behelzende”, “inhouden”, “inhoudende” zijn synoniemen en zijn inclusieve of open termen die de aanwezigheid van wat volgt aanduiden, en die de aanwezigheid niet uitsluiten of beletten van andere
25 componenten, kenmerken, elementen, leden, stappen, gekend uit of beschreven in de stand der techniek.

Het citeren van numerieke intervallen door de eindpunten omvat alle gehele getallen, breuken en/of reële getallen tussen de eindpunten, deze eindpunten inbegrepen.

Binnen het kader van de uitvinding betekent (meth)acrylaat ((M)A) een methacrylaat (MA) of een acrylaat (A) verbinding. (Meth)acrylaathars betekent een hars waarbij minstens één van de comonomeren een acrylaat of methacrylaat is.

- 5 De term koud uithardend, wordt beschouwd als uithardbaar bij de courante klimatologische omstandigheden voortoeppingen in de bouwindustrie. Een koud hardend proces laat polymerisatie toe tot een vorming van een vaste coating zonder dat het door een externe bron actief moet worden verwarmd (bv in een oven of met hete lucht blazer).
- 10 Daarnaast hoeft er ook geen energie toegevoegd te worden door middel van straling die niet van nature aanwezig is op de bouwwerf. Denk bv aan het gebruik van UV lampen of IR lampen. De omgevingstemperatuur is bij voorkeur tussen de 0 en de 35°C,- en de luchtvochtigheid tussen 0 en 99%. Ten gevolge van de vrijkomende reactiewarmte (en de dunne laagdikte
- 15 van de applicatie) kan deze temperatuur echter lokaal wel toenemen tot maximaal 150°C.

De term coating formulaties, binnen onderhavige uitvinding omvat coating formulaties voor bouwelementen zoals vloer of muur coating formulaties, werkblad oppervlak coating formulaties, zoals

20 industriële- of huishoudwerkblad oppervlakken, tafelloppervlakken, hellende oppervlakken of oprit coating formulaties, zwembad coating formulaties, of eender welke vorm van coatings.

De uitvinding betreft in een eerste aspect een granulaat voor een op radicalaire ketengroeipolymerisatie gebaseerde coating

25 formulatie omvattend ten minste een granulaat dewelke een gemiddelde partikel grootte d50 heeft tussen 0.1 en 2 mm gemeten volgens ASTM C136, ten minste gedeeltelijk gecoat met ten minste één component C1 zijnde een versneller en/of radicalaire initiator.

In deze voorkeur dragende uitvoeringsvorm is het granulaat, alvorens deze voorzien is van een versneller (component C), additioneel voorzien van een oppervlaktecoating. Deze oppervlaktecoating kan onder meer pigmenten bevatten. Zo kan het oppervlak voorzien worden van een gewenste kleur of kleureffect.

Deze gekleurde granulaten zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen geproduceerd worden op basis van zand of kwartskorrels zoals beschreven in octrooi schrift BE 2018/5725, hierin verwerkt als referentie, dewelke verder gecoat zullen worden met was of paraffine en component C1.

Bij voorkeur is het granulaat verder gecoat met een droogstof bij voorkeur gekozen uit siliciumdioxide (silica) gebaseerde producten of gehydrateerde amorge natrium aluminium silicaten, bijvoorbeeld in een hoeveelheid van 0.05 tot 2 m%.

Andere uitvoeringsvormen van het granulaat zijn verder toegelicht in de conclusies.

In een tweede aspect, refereert onderhavige uitvinding ook naar een granulaat samenstelling voor een coating formulatie, omvattende ten minste één granulaat (i) of (ii) volgens de onderhavige uitvinding. Bijvoorbeeld een samenstelling van granulaten volgens onderhavige uitvinding, dewelke dezelfde grootte kunnen hebben of niet, dezelfde kleur kunnen hebben of niet.

Andere uitvoeringsvormen van de granulaat samenstelling volgens de onderhavige uitvinding worden vermeld in de bijgevoegde conclusies.

In een derde aspect, betreft de onderhavige uitvinding een coating formulatie kit omvattende:

a) Ten minste één granulaat dewelke een gemiddelde partikel grootte d50 heeft tussen 0.1 en 2 mm gemeten volgens ASTM C136

van ten minste één versneller en ten minste één initiator. Bij gevolg wordt in de buurt van het vloeibaar harsoppervlak snel een polymeer laag gevormd van zodra deze bedekt wordt met granulaten. Deze polymeerlaag schermt de coating verder af van zuurstof uit de omgeving.

- 5 Zo verhelpen de granulaten het probleem van inhibitie door omgevingslucht. Het gevolg hiervan is dat de granulaten het snel maar gecontroleerd en koud uitharden van geurarme coatings mogelijk maken.

10 Concreet zijn er dus volgende mogelijkheden wat betreft de samenstelling van component C1 en C2:

- (i) Component C1 omvat een of meerdere versnellers:

Component C2 omvat ten minste een initiator en bij voorkeur ook nog een versneller. Hierbij kan bijvoorbeeld alleen de versneller reeds aanwezig zijn in het vloeibare hars. De initiator is dan een aparte component van de basis coat kit en dient te worden gemengd met het vloeibare hars net voor het aanbrengen van de coating of het te coaten oppervlak. Dit is de voorkeur dragende uitvoeringsvorm. Ook bestaat de mogelijkheid om de initiator in het vloeibare hars te mengen en de accelerator aan te leveren als aparte component in de basis coat kit, echter een dergelijk kit is meestal slechts beperkt houdbaar in de tijd. Indien de component C2 geen extra versneller en dus enkel een initiator bevat, dan wordt ook deze bij voorkeur aangeboden als aparte component, verder dient er dan voor gezorgd te worden dat het vloeibare hars een voldoende lage viscositeit heeft en de laagdikte van de coating beperkt wordt zodat de granulaten tot op de bodem van de coating kunnen zakken.

- (ii) Component C1 omvat een of meerdere initiatoren:

Component C2 omvat ten minste een versneller en bij voorkeur ook nog een initiator. Hierbij kan de versneller reeds aanwezig zijn in het vloeibare

De grondstof granulaten van voorbeeld 9 worden bij kamertemperatuur met elkaar gemend tot een homogeen mengsel bekomen wordt.

30. Toepassing van een granulaat volgens één van de conclusies 1 tot 12, in een radicalaire ketengroeipolymerisatie gebaseerde coating formulatie.

