



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008933A3

NUMERO DE DEPOT : 09401110

Classif. Internat. : C09D

Date de délivrance le : 01 Octobre 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 06 Décembre 1994 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ROUMIEUX Jozef A.G.E.
Vogelstraat 37, B-2580 PUTTE(BELGIQUE)

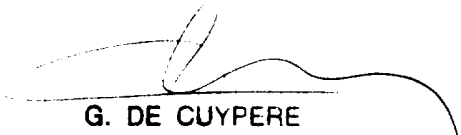
représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine
Fabiola 6/1 - B 1083 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PROTECTION DE SURFACES CONTRE LES MATIERES CORROSIVES ET PRODUITS A BASE DE RESINES A CET EFFET.

INVENTEUR(S) : Roumieux Jozef A.G.E., Vogelstraat 37, B-2580 Putte (BE)

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 01 Octobre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :


G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

5

10

**PROCEDE DE PROTECTION DE SURFACES CONTRE LES MATIERES
CORROSIVES ET PRODUITS A BASE DE RESINES A CET EFFET.**

15 **Objet de l'invention.**

La présente invention concerne un procédé de protection de surfaces par traitement de celles-ci à l'aide d'une composition leur conférant une bonne résistance aux matières corrosives ou agressives telles que des agents
20 chimiques sous forme liquide, gazeuse ou sous forme de fumée, en particulier les acides forts et faibles, les alcalis, les sels, etc.

Une telle protection peut être appliquée sous forme diluée en primer ou à l'état pâteux sans diluant ou sous
25 forme d'un liant dans un mortier en mélange avec du sable, sur des surfaces de béton, d'amiante-ciment, d'acier, etc.

L'invention concerne également une composition de résines convenant pour la mise en oeuvre d'un tel procédé.

Arrière-plan technologique.

30 Après leur application sous une forme essentiellement liquide sur la surface à traiter, les films de protection formés durcissent en formant un feuil de protection.

Pour la plupart des compositions connues, ce
35 durcissement, qui implique généralement des phénomènes de réticulation, entraîne une rétraction qui provoque un défaut

d'adhérence au substrat. Des propriétés de dilatation et de rétraction thermiques différentes du feuil de protection et du substrat provoquent également, en service, de nombreuses difficultés de cohésion, pouvant même conduire à une
5 délamination.

De nombreuses exigences sont formulées par les utilisateurs, notamment pour ce qui concerne les propriétés mécaniques (résistance à la compression, à la traction, à l'abrasion, etc.), la résistance thermique, le rapport
10 matière sèche / solvant, la durée de vie et bien entendu également le rapport qualité / prix. La facilité d'application, y compris dans des conditions sévères de température ambiante et d'humidité relative de l'atmosphère, et les risques et dangers lors de l'application, doivent
15 également être pris en considération.

Buts visés par l'invention.

La présente invention vise à fournir un procédé et une composition répondant à ces exigences, et en particulier vise à fournir de moyens améliorés pour protéger de manière
20 efficace contre des réactifs chimiques, en particulier contre les attaques chimiques, notamment alcalines et surtout acides, des surfaces extérieures et intérieures, notamment des cuves et réservoirs en béton tels qu'ils sont utilisés généralement dans l'industrie chimique. D'autres applications
25 sont bien entendu également envisageables, telles que les protections d'immeubles.

Eléments caractéristiques de la présente invention.

L'invention concerne un procédé de protection de surfaces contre les matières corrosives, qui repose sur
30 l'utilisation d'une composition constituée d'un polystyrène dit polystyrène-choc, en solution dans un solvant approprié, de préférence dans du styrène, qui est mélangé à raison de 1 à 18 parties, et de préférence approximativement 4 parties, en poids d'une résine vinylique pour une partie en poids de
35 la solution de polystyrène, en présence d'accélérateurs ou de catalyseurs.

La solution de polystyrène dans son solvant est de préférence d'une concentration telle que l'on obtienne une fluidité convenable (sirupeuse). De préférence, le rapport polystyrène / styrène est de l'ordre de 20 / 70.

5 De préférence, on utilisera des catalyseurs du type des oxydes organiques tels que le peroxyde de méthyl-éthyl-cétone (MEKP) qui sont bien solubles dans le styrène et dans la plupart des autres solvants entrant en considération dans la technique selon l'invention.

10 Le polystyrène, dans ces conditions, se lie aux radicaux libres de la résine vinylique, en formant des chaînes de longueur telle qu'elles servent d'armature dans une matrice constituée par la base de résines, ce qui a pour conséquence que la rétraction lors du durcissement devient
15 pratiquement nulle ou du moins négligeable, par exemple de l'ordre de 1 %.

De plus, dans ces conditions, les valeurs de dilatation thermique du revêtement sont très faibles set pratiquement proches de celles du béton. Les propriétés de
20 résistance mécanique et chimique, notamment en cas d'exposition à des agents chimiquement agressifs, en particulier acides ou basiques, sont également remarquables.

La plupart des polystyrènes du commerce, en particulier ceux présentant une résistance aux chocs
25 améliorée, d'une masse moléculaire moyenne M_n de l'ordre de 100000 à 250000, du type HI Polystyrène 34400, peuvent être utilisés.

Ils sont dissous de préférence dans du styrène jusqu'à l'obtention d'un état correspondant à la consistance
30 d'une matière sirupeuse et mélangés à la résine vinylique. Cette dernière est avantageusement choisie parmi des compositions du commerce du type DERAKANE ® de la société Dow. La série 470 convient particulièrement bien pour le revêtement de béton de ciment et le type 80084 pour le
35 revêtement de métal.

La quantité de catalyseur, en particulier, est fonction de sa nature et des quantités et rapports pondéraux des constituants précités. Elle peut être déterminée aisément par le praticien par quelques essais d'orientation.

5 Pour la mise en oeuvre du procédé, on réalise un mortier en ajoutant un "sable". En fonction de la nature du sable ajouté et de l'épaisseur d'application, la proportion de sable utilisée peut varier de 1 à 20 parties, et de préférence 4 à 9 parties de sable, pour une partie de la
10 composition selon l'invention.

On constate que lorsque une résine d'ester de vinyle non préalablement traitée selon l'invention est mise en oeuvre pour réaliser un revêtement anti-acides sur un béton de ciment, d'énormes tensions apparaissent entre d'une
15 part le substrat existant (béton) et d'autre part la couche d'ester de protection, dont les valeurs peuvent être exprimées comme suit :

- le module E de la résine d'ester vinylique, après durcissement, est d'environ 300 N/mm².

20 En supposant que la rétraction s'établisse après durcissement complet, et qu'en conséquence cette rétraction soit freinée par l'adhérence avec le substrat de béton, les tensions théoriques qui peuvent apparaître sont :

$$\sigma = \epsilon E$$

25
$$\sigma = 0.08 \times 300 = 240 \text{ N/mm}^2.$$

Ceci entraîne inévitablement la délamination du revêtement de résine vinylique non traité de son substrat.

Dans la réalité cependant, la rétraction ne se produit qu'entre le début du durcissement (c'est-à-dire lors
30 de la gélification) et le moment où l'on atteint le durcissement complet. En supposant la linéarité de la rétraction et du module d'élasticité, des tensions de l'ordre d'environ 13.6 N/mm² seraient atteintes dans la couche d'ester vinylique.

35 Si l'on considère que la limite de rupture à la traction de la résine d'ester vinylique est d'environ 15

N/mm², on observera que l'on se trouve avec des valeurs de 13.6 N/mm² très proches de cette limite élastique.

En revanche, dans le cas de la composition selon l'invention, la rétraction est réduite à 1 % maximum, ce qui réduit la tension lors du durcissement à environ 1.9 N/mm².

De plus, lors du durcissement, le styrène résiduel est réduit à un minimum, ce qui globalement, sur des durées prolongées, garantit une bien plus grande stabilité en comparaison aux compositions classiques.

Des essais de traction sur des revêtements selon l'invention appliqués sur un béton indiquent que systématiquement une rupture du substrat de béton avant son revêtement. Il convient de noter que par suite du module d'élasticité très faible de la résine de base d'ester vinylique, il est avantageux de charger la composition selon l'invention d'agents de charge adaptés en fonction du substrat à couvrir, de manière à ce que le produit final présente un module d'élasticité similaire à son substrat.

Le fait que le substrat et le revêtement présentent des propriétés de dilatation thermique très proches ou similaires, compte tenu des tensions de rétraction fortement réduites, garantit une adhérence mutuelle remarquable.

On a mesuré, pour le produit selon l'invention, les caractéristiques suivantes.

Propriétés physiques	Valeur numérique
<u>A. Propriétés spécifiques des résines pures à 25 °C</u>	
Masse spécifique	1,10
Viscosité Brookfield	200
Point éclair (°C)	32
Indice d'acide maximum	11
Teneur de styrène (%)	40

Propriétés physiques	Valeur numérique
<u>B. Propriétés d'une masse coulée claire à la température ordinaire</u>	
5 Résistance à la compression (N/mm ²)	127
Résistance à la traction (N/mm ²)	73
Résistance à la flexion (N/mm ²)	133
Module de flexion (N/mm ²)	3800
Dureté Barcoll	40
10 Coefficient moyen de dilatation entre 25 et 100 °C (X / 1000000 cm / cm / °C)	53
15 Température de distorsion thermique (°C)	145

La résine selon l'invention peut être appliquée en couverture sur des revêtements monolithiques.

L'application s'effectue de préférence dans les conditions opératoires suivantes :

- 20 - température de la zone de travail > 5 °C
- température du béton ou du matériau de couverture > 5 °C
- humidité relative < 70 %
- le point de rosée du matériau subissant le traitement doit être adapté (3 °C au-dessus du point de rosée)
- 25 - la surface de travail doit être sèche et libre de poussière
- d'autres contaminants tels que des produits de couverture antérieure, les graisses, les huiles, les cires, etc. doivent être soigneusement éliminés
- 30 - un nettoyage approprié préalable de la surface est bien entendu recommandable, tel que sablage, grattage, etc. en éliminant les matières résiduelles.

Le primer peut être appliqué aisément par toute technique appropriée, à la palette, à la brosse, au rouleau
35 ou au pistolet.

La résine est ensuite appliquée de préférence sur un tel primer par des techniques appropriées à sa consistance. En particulier, lorsque la résine se présente sous forme d'un agrégat chargé de sable de silice et d'un retardateur de flamme (trihydrate d'alumine), l'application
5 peut s'effectuer par truellage sous une épaisseur de l'ordre de 15 à 20 mm en fonction de la résistance requise.

Il est particulièrement recommandé d'appliquer un mat de fibres de verre de 300 g / m² entre le primer et
10 l'application de résine. Les fibres de verre sont de préférence des fibres de 50 mm de long à orientation aléatoire. Il est avantageux de comprimer la résine humide à l'aide d'un rouleau pour imprégner la fibre de verre. Le mat de fibres de verre est appliqué sous forme de lés
15 parallèles successifs de 120 mm avec des recouvrements de l'ordre de 50 mm aux joints. Eventuellement, des quantités supplémentaires de résine sont ajoutées pour humidifier complètement l'intégralité des fibres de verre. Lorsque tous les fibres de verre sont ainsi mouillées, la surface est
20 travaillée à l'aide d'un rouleau ou d'un autre outil convenable pour éliminer toute bulle d'air captive.

Dans le tableau qui suit, on a comparé les propriétés mécaniques de différents mortiers. La comparaison a porté d'une part sur un ciment Portland classique, sur un
25 mortier d'époxy polyamide avec 4,5 parties de sable et sur un mortier selon l'invention avec 6 parties de sable (respectivement colonnes A, B et C).

Propriétés mécaniques de différents mortiers			
	A	B	C
Résistance à la compression N/mm ² (psi)			
1 jour		41 (6000)	103 (15000)
2 jours	10 (1500)	69 (10000)	
7 jours	24 (3500)	90 (13000)	110 (16000)
28 jours	31 (4500)	97 (14000)	117 (17000)
Résistance à la traction N/mm ² (psi)			
1 jour		8.3 (1200)	20.7 (3000)
2 jours	1.4 (200)	15.2 (2200)	
7 jours	2.1 (300)	20.7 (3000)	22.1 (3200)
28 jours	2.8 (400)	22.1 (3200)	22.8 (3300)
Résistance à la flexion N/mm ² (psi)			
1 jour			34.5 (5000)
7 jours		45.5 (6600)	37.9 (5500)
28 jours		45.5 (6600)	41.4 (6000)

La figure 1 annexée illustre les résultats obtenus.

Exemple 1.

Une résine DERA KANE ® 470 est mélangée dans la proportion de 4 parties pour une partie de polystyrène dans du styrène dans le rapport 20 / 70 (composition A).

Lors de sa mise en oeuvre, on y ajoute à raison de 2 % un durcisseur (B), qui est un catalyseur du type MEKP susmentionné, et on mélange soigneusement pendant deux à trois minutes.

La préparation peut être appliquée directement par tout moyen approprié (rouleau, brosse, ...) à raison de 350 g/m² sur une surface lisse et propre, par exemple en béton, constituant un mur, un sol ou encore un réservoir.

Après une durée de séchage (durcissement) de l'ordre d'une heure, la surface peut recevoir un mortier.

Ce mortier est préparé comme suit :

Dans un mélange de la composition A avec 2 % du durcisseur B, on verse dans un mélangeur du type Zyclos ou BEBA, à raison de 1 partie du mélange A + B, 9 parties du constituant C formé par un mélange lavé à l'acide et sec d'un
5 granulats de sable de quartz. L'application de ce mortier, avec un lissage final, s'effectue selon les règles de l'art jusqu'à une épaisseur pouvant atteindre 10 mm en application verticale.

10 Exemple 2.

La composition A est identique à celle de l'exemple 1, à l'exception d'un ajout d'une quantité adéquate d'un agent thixotropique.

Après un temps de séchage d'environ une heure, un
15 mortier est constitué cette fois en mélangeant une partie du mélange A + B susmentionné avec 4 parties de C.

Ce mortier peut être appliqué à l'aide d'une truelle ou d'une spatule et d'une plaque de lissage à raison d'une épaisseur allant jusqu'à 5 mm. Cependant, un égalisation
20 d'irrégularités atteignant jusqu'à environ un creux de 15 mm peut être réalisé sans difficulté.

REVENDICATIONS.

1. Procédé de protection de surfaces contre les matières corrosives, caractérisé en ce que l'on utilise une composition constituée d'un polystyrène dit polystyrène-choc, en solution dans un solvant approprié, de préférence dans du styène, qui est mélangé à raison de 1 à 18 parties, et de préférence approximativement 4 parties, en poids d'une résine vinylique pour une partie en poids de la solution de polystyrène, en présence d'accélérateurs ou de catalyseurs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de polystyrène dans le solvant est d'une concentration telle que l'on obtienne une fluidité sirupeuse.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport polystyrène / styène est de l'ordre de 20 / 70.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition contient des oxydes organiques, tels que le peroxyde de méthyl-éthyl-cétone (MEKP).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la résine vinylique est choisie parmi les compositions du commerce du type DERAKANE ® de la société Dow.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la résine DERAKANE ® est de la série 470 pour le revêtement de béton de ciment et de la série 80084 pour le revêtement de métal.

7. Produit sous la forme d'un mortier pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la proportion de sable est comprise entre 1 et 20 parties, et de préférence entre 4 à 9 parties, de sable pour une partie de ladite composition.



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 5512
BE 9401110

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)
A	GB-A-785 032 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDSTALT) * revendications 1,3,4,10,12 *	1	C09D151/04 C09D163/10 C09D4/06
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 192 (C-0711) ,19 Avril 1990 & JP-A-02 036212 (HITACHI CHEM CO LTD) 6 Février 1990, * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008 no. 130 (C-229) ,16 Juin 1984 & JP-A-59 043069 (SHIN NIPPON SEITETSU KK;OTHERS: 01) 9 Mars 1984, * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 Août 1995		Meulemans, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriéro-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BO 5512
BE 9401110

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 1^{er} janvier 1994.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-08-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-785032		AUCUN	