

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 470 149**

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 79 28742**

Se référant : au brevet d'invention n° 77 34086 du 14 novembre 1977.

(54) Perfectionnements aux procédés de scellement des boulons de soutènement de mines et analogues.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 09 K 3/10; E 21 D 20/06.

(22) Date de dépôt ..... 21 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : S.A.E.I. CELTITE et Société anonyme dite : SOCIETE  
D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MACHINES POUR TOUTES INDUSTRIES - SE-  
COMA, résidant en France.

(72) Invention de : Alain Daniel Benichou et Raymond Perraud.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) : 1<sup>er</sup>, n° 78 07763.

1

Perfectionnements aux procédés de scellement des boulons de soutènement de mines et analogues.

Le brevet principal décrit un procédé pour la pose des boulons de soutènement, caractérisé en ce que la tige destinée à être scellée est introduite dans le trou de forage contenant la composition de résine destinée à assurer le scellement par durcissement, avec une vitesse de rotation qui provoque, au contact des charges de la composition, l'échauffement de ladite composition jusqu'à sa température de durcissement.

Le brevet principal décrit également des compositions de résine du type "monocomposant" convenant à ce procédé.

10 Dans le brevet principal, on décrit notamment trois formulations non limitatives constituées chacune par une "matrice" (constituée par une résine de polyester insaturé, une silice colloïdale, un catalyseur, comme par exemple le perbenzoate de tertio-butyle, et un inhibiteur, comme par exemple le 2,6-ditertiobutyl-15 paracrésol), de la craie, et du sable de quartz. Dans ces trois formulations, le pourcentage en poids de la matrice est respectivement égal à 20,31%, 19,05%, et 17,74%, ce qui conduit respectivement à une viscosité à 20°C de 870, 1 000 et 1 300 poises. On voit donc que les pourcentages de liant indiqués dans le brevet principal, c'est-à-dire les pourcentages de résine, conduisent à des mastics présentant une viscosité relativement élevée. Il résulte de ceci deux inconvénients et un avantage, le premier inconvénient résidant dans le fait que l'on rencontre certaines difficultés pour véhiculer cette matière, soit dans le conditionnement des 25 charges de scellement, soit pour l'injection en vrac in situ dans les trous de boulonnage, le second inconvénient résidant dans le fait que, pour introduire le boulon à sceller avec ou sans rotation simultanée, il faut mettre en oeuvre des poussées relativement élevées, l'avantage résidant dans le fait qu'une viscosité relativement élevée exacerbe l'effet thermique au moment de la rotation de la tige, et, par conséquent, accélère la prise du mastic ou le blocage du boulon. On a donc cherché à réaliser un meilleur compromis sur la base d'une viscosité plus faible pour une réactivité du mastic sensiblement équivalente, sans altérer la stabilité 30 de la charge.

On a maintenant découvert de manière surprenante qu'une certaine incorporation de noir de carbone permet d'obtenir ce résultat.

La présente addition a donc pour objet des compositions améliorées de charges de scellement, contenant du noir de carbone.

L'incorporation du noir de carbone selon l'invention se fait dans les conditions suivantes :

- on utilise soit du carbone pulvérulent, soit en perles, le carbone pulvérulent étant préféré;
- on utilise un noir de carbone de surface spécifique BET comprise entre 30 et 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence égale à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- la dimension moyenne des particules de carbone est comprise entre env. 13 et 51 nanomètres et est de préférence égale à 51 nanomètres;
- on incorpore env. 0,5 à 5% en poids de noir de carbone, par rapport au poids de la résine de polyester insaturé, la teneur préférée étant de 2,15 %.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

20 EXEMPLE 1

On prépare une charge de scellement du type monocomposant, de formulation ci-dessous :

Résine de polyester insaturé	500 g (25%)
Peroxyde de ditertiobutyl-1,1 cyclohexane (catalyseur)	10 g
Inhibiteur :	
3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyanisole	0,10 g
Noir de carbone (surface spécifique 30 $\text{m}^2/\text{g}$ ; dimension moyenne des particules 51 nm)	10,75 g
Craie (par exemple craie GY 100)	1 183 g
Sable de quartz (par exemple sable de quartz 16.14.2)	296 g

Comme résines de polyester insaturé, on peut utiliser par exemple les résines commercialisées sous les noms de marque :

- Ukapon 77064, ou
- Ukapon T 120 S1 (Ugine-Kuhlmann), ou

- Norsodyne 904, 905 ou 907 (CDF-CHIMIE).

Comme catalyseur (ou durcisseur) on pourra également utiliser des quantités équivalentes de peroctoate de tertiobutyle.

A l'aide de cette composition, on effectue un essai

5 de boulonnage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- le diamètre du trou de forage est de 22 mm;
- la longueur de la tige métallique est de 1 m ;
- le diamètre de la tige métallique est de 18 mm; et
- la vitesse de rotation de la tige est de 1 600 tr/min.

10 Dans ces conditions, le temps de blocage de la tige est de 38 s.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Dans le brevet principal, dans des conditions d'essai de boulonnage identiques, on a obtenu un temps de 15 blocage de 30 s pour la formulation n°1 (sensiblement à 20,31 % de liant).

20 Si l'on compare l'exemple 1 avec les résultats présentés dans cet exemple comparatif, on voit que la présence de noir de carbone a permis d'obtenir un temps de blocage tout à fait équivalent pour une teneur en liant plus élevée (25% au lieu d'environ 20%).

EXEMPLE 2

On prépare une seconde charge de scellement selon l'invention, de formulation suivante :

Résine de polyester insaturé	500 g (25%)
25 Peroxyde de ditertiobutyl-1,1 cyclohexane (catalyseur)	10 g
Inhibiteur :	
Toluhydroquinone (THQ)	0,10 g
30 Noir de carbone (surface spécifique 30 $\text{m}^2/\text{g}$ ; dimension moyenne des particules 51 nm)	10,75 g
Craie (par exemple GY 100)	1 183 g
Sable de quartz (par exemple sable de quartz 16.14.2)	296 g

35 On effectue un essai de boulonnage comme dans l'exemple 1, et l'on atteint, dans les mêmes conditions, un temps de blocage de 120 s.

EXEMPLE 3

On prépare une charge de scellement selon l'invention, de composition suivante :

	Résine de polyester insaturé	500 g (25%)
5	Peroxyde de ditertiobutyl-1,1 cyclohexane (catalyseur)	10 g
Inhibiteur :		
	2,6-ditertiobutylparacrésol (par exemple produit "Bisoxol")	0,25 g
10	Noir de carbone (surface spécifique $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ; dimension moyenne des particules 51 nm)	10,75 g
	Craie (par exemple craie GY 100)	1 183 g
	Sable de quartz (par exemple sable de quartz 16.14.2)	296 g

15 On effectue un essai de boulonnage comme dans les exemples 1 et 2, et l'on obtient, dans les mêmes conditions, un temps de blocage de 63 s.

Si l'on compare les trois exemples indiqués ci-dessus, entre eux et avec l'exemple comparatif, on constate que, 20 d'une part, l'incorporation de noir de carbone permet d'obtenir un meilleur compromis viscosité/réactivité, et, d'autre part, que ce noir de carbone n'altère pas l'échelonnage d'activité intrinsèque de l'inhibiteur à l'égard de la température : on voit en effet, lorsque l'on remplace le 3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyanisole (qui 25 peut par exemple être le produit "Topanol 354"), de l'exemple 1, par la toluhydroquinone de l'exemple 2, en conservant la même quantité d'inhibiteur, on fait passer le temps de blocage de 38 à 120s, ce qui traduit tout à fait la différence de réactivité existant entre les deux produits, et connue de l'homme de l'art. De même, en ce 30 qui concerne le troisième inhibiteur utilisé, c'est-à-dire le 2,6-ditertiobutylparacrésol (qui peut par exemple être le produit "Bisoxol"), on voit que son activité plus faible conduit à en utiliser une quantité plus importante, ce qui ramène le temps de blocage à 63 s.

35 Naturellement, on pourra utiliser d'autres produits que ceux exemplifiés ci-dessus.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Dans le brevet principal, la formulation n° 2 contient sensiblement 19% de liant, et, dans les conditions indiquées pour l'essai de boulonnage dans l'exemple comparatif 1, le temps de blocage est de 30 s.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On prépare une composition comparative de formulation suivante :

Matrice

10 Résine de polyester insaturé : 17,29% de la composition finale  
 Peroxyde de ditertiobutyle-  
 1,1-cyclohexane : 2% de la résine  
 2,6-ditertiobutylparacrésol : 0,1% de la résine.

Composition finale

15 Matrice : 18%  
 Craie (GY 100) : 65,6%  
 Sable de quartz 16.14.2 : 16,4%.

Pour un essai de blocage d'une tige de 18 mm de diamètre et 1 m de longueur, enfoncée dans un trou de 22 mm de 20 diamètre à la vitesse de rotation de 1 618 tr/min, on obtient un temps de blocage de 39,5 s.

Les exemples et exemples comparatifs ci-dessus montrent que l'incorporation de noir de carbone permet d'atteindre le compromis recherché sans altérer la stabilité de la charge, ce qui 25 est surprenant. Le noir de carbone présente de plus des avantages annexes : on améliore par son incorporation la qualité du scellement grâce à l'augmentation résultante de la conductivité thermique : en effet, le scellement devient très rapidement plus homogène; le noir de carbone présente une grande affinité pour les composés qui 30 présentent des groupements chromophores et, par suite, absorbe l'excès de quinone ou autre stabilisant contenu dans la résine de polyester insaturé : cela permet au peroxyde organique de réagir plus rapidement sur le mélange de polyesters insaturés/styrène; le noir de carbone agit enfin comme agent réducteur, et ce rôle 35 d'antioxydant lui permet d'améliorer la durée de vie des mastic de type "monocomposant" au stockage.

Le noir de carbone présente de plus une surface spécifique élevée qui favorise les phénomènes d'absorption, et produit un effet supplémentaire d'amélioration de la viscosité, lorsque la masse se trouve en mouvement.

5 Naturellement, en fonction des lots de résine, et de la viscosité, on pourra moduler le temps de prise, au-delà des exemples non limitatifs décrits plus haut.

10 Il sera également possible d'incorporer à la matrice une petite quantité de silice colloïdale (par exemple à raison de 2 % de la résine) de surface spécifique BET 100 m<sup>2</sup>/g environ, dont le rôle est d'empêcher la décantation des produits.

15 Cette incorporation de silice n'est cependant pas indispensable.

Il a enfin été remarqué que l'absence d'inhibiteur, dans les charges ci-dessus comportant du noir de carbone, se traduisait par une mauvaise stabilité du système : la présence d'inhibiteur est donc nécessaire.

20 Bien entendu, l'homme de l'art peut apporter des modifications aux exemples et modes de réalisation qui viennent d'être décrits à titre non limitatif, sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Charge de scellement telle que décrite dans la revendication 1 du brevet principal, constituée d'une résine de polyester insaturé, d'un catalyseur, d'un inhibiteur, et de charges, 5 caractérisée en ce qu'elle contient du noir de carbone.
- 2 - Charge selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de noir de carbone représentant env. de 0,5 à 5% du poids de la résine de la charge, de préférence 2,15%.
- 3 - Charge selon la revendication 1 ou 2, caractérisée 10 en ce que le noir de carbone incorporé se présente sous la forme de perles ou, de préférence, sous une forme pulvérulente, présentant une surface spécifique comprise entre 30 et 250 m<sup>2</sup>/g (BET), de préférence égale à 30 m<sup>2</sup>/g, environ.
- 4 - Charge selon 1'une quelconque des revendications 15 1 à 3, caractérisée en ce que la dimension moyenne des particules de noir de carbone est comprise entre 13 et 51 nm, et est de préférence de 51 nm, environ.
- 5 - Charge selon 1'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente la formulation suivante :
- |                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| 20 Résine de polyester insaturé | 500 g (25% en poids) |
| Catalyseur                      | 10 g                 |
| Inhibiteur                      | 0,10-0,25 g          |
| Noir de carbone                 | 10,75 g              |
| Craie                           | 1 183 g              |
| 25 Sable de quartz              | 296 g.               |
- 6 - Charge selon 1'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le catalyseur est choisi parmi le peroxyde de ditertiobutyl-1,1-cyclohexane, et le peroxyate de tertiobutyle, en ce que l'inhibiteur consiste en 3, 5-di- 30 tertiobutyl-4-hydroxyanisole, ou en toluhydroquinone ou en 2,6-ditertiobutylparacrésol, et en ce que le noir de carbone présente une surface spécifique BET de 30 m<sup>2</sup>/g, et un diamètre moyen de particules de 51 nm.
- 7 - Charge selon 1'une quelconque des revendications 35 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient de la silice colloïdale.