



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2249475 C 2002/02/26

(11)(21) **2 249 475**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/03/12
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/09/25
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/02/26
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1998/09/14
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1997/000432
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/034749
(30) Priorité/Priority: 1996/03/15 (96/03551) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C04B 41/64, B28B 7/38
(72) Inventeurs/Inventors:
GOUBET, Sandrine, FR;
GARCIN, Eric, FR
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA CHIMIE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE MOULAGE ET D'HYDROFUGATION D'ELEMENTS MOULES EN BETON, MORTIER, CIMENT, PAR UNE RESINE SILICONE
(54) Title: PROCESS FOR CASTING AND WATERPROOFING OF ELEMENTS CAST IN CONCRETE, MORTAR, CEMENT, BY USING A SILICONE RESIN

(57) **Abrégé/Abstract:**

Le procédé de moulage et d'hydrofugation simultanés d'éléments moulés en béton, mortier, ciment ou analogue consiste, avant de couler le béton, ciment ou analogue, à recouvrir l'intérieur du moule d'une composition comprenant une résine qui est un copolymère silicone de formule (I) suivante: $M_{\alpha}D_{\beta}T_{\gamma}Q_{\delta}(OR)_{\epsilon}$ où $M = R^1R^2R^3SiO1/2$; $D = R^4R^5SiO2/2$; $T = R^6SiO3/2$; $Q = SiO4/2$, en l'absence de réticulant de type silane hydrolysable et de catalyseur de durcissement dans la composition. Élément moulé ainsi obtenu et compositions de démoulage et d'hydrofugation.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B28B 7/38, C04B 41/64	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/34749 (43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00432 (22) Date de dépôt international: 12 mars 1997 (12.03.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/03551 15 mars 1996 (15.03.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GARCIN, Eric [FR/FR]; 16 bis, rue Garnier, F-92200 Neuilly (FR). GOUBET, Sandrine [FR/FR]; 1, impasse du Presbytère, F-69008 Lyon (FR). (74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BA, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LT, LV, MD, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, YU, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PROCESS FOR CASTING AND WATERPROOFING OF ELEMENTS CAST IN CONCRETE, MORTAR, CEMENT, BY USING A SILICONE RESIN (54) Titre: PROCEDE DE MOULAGE ET D'HYDROFUGATION D'ELEMENTS MOULES EN BETON, MORTIER, CIMENT, PAR UNE RESINE SILICONE (57) Abstract The process for the simultaneous casting and waterproofing of elements made of concrete, mortar, cement or the like comprises, before casting the concrete, cement or the like, covering the inside of the mould with a composition comprising a resin which is a silicone copolymer having the formula (I): $M_\alpha D_\beta T_\gamma Q_\delta (OR)_\epsilon$, wherein $M = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$; $D = R^4 R^5 SiO_{2/2}$; $T = R^6 SiO_{3/2}$; $Q = SiO_{4/2}$, in the absence of cross-linking agent of the hydrolyzable silane type and curing catalyst in the composition. The invention relates to the cast element thus obtained and the release and waterproofing compositions. (57) Abrégé Le procédé de moulage et d'hydrofugation simultanés d'éléments moulés en béton, mortier, ciment ou analogue consiste, avant de couler le béton, ciment ou analogue, à recouvrir l'intérieur du moule d'une composition comprenant une résine qui est un copolymère silicone de formule (I) suivante: $M_\alpha D_\beta T_\gamma Q_\delta (OR)_\epsilon$ où $M = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$; $D = R^4 R^5 SiO_{2/2}$; $T = R^6 SiO_{3/2}$; $Q = SiO_{4/2}$, en l'absence de réticulant de type silane hydrolysable et de catalyseur de durcissement dans la composition. Élément moulé ainsi obtenu et compositions de démoulage et d'hydrofugation.		

**Procédé de moulage et d'hydrofugation d'éléments moulés en béton,
mortier, ciment, par une résine silicone.**

5 La présente invention a trait à un procédé de moulage et d'hydrofugation de matériaux de construction tels que éléments moulés en béton, en mortier, en ciment, ou en terre cuite, par exemple tuiles, briques. Elle a aussi pour objet les objets moulés ainsi obtenus ainsi que des compositions de démoulage et d'hydrofugation.

10 Les constructions modernes font très souvent appel à des éléments moulés en béton ou en mortier. Ces éléments peuvent être moulés sur site ou préfabriqués dans des usines spécialisées, avec ou sans étuvage de la pièce pour en accélérer le séchage.

 Afin de faciliter le démoulage et minimiser les défauts que peuvent
15 comporter ces pièces, les moules sont généralement badigeonnés d'agent dit de démoulage. Un bon démoulage est particulièrement important car il évite le coût de reprise des défauts, coût qui peut atteindre jusqu'à 15 % du coût du gros oeuvre. Les agents de démoulage sont en général des huiles minérales, tandis que les moules sont réalisés le plus souvent en acier, en bois ou en matière
20 plastique. Les résines silicones sont rarement utilisées en raison de leur coût élevé.

 Une fois mises en place, notamment lorsqu'elles constituent des façades de construction, ces pièces sont généralement protégées des dégâts créés par l'humidité (pluie, brouillard, etc.) par un traitement hydrofuge. Cette hydrofugation
25 est onéreuse en raison du coût de main-d'oeuvre et du coût d'échaffaudage.

 On a déjà proposé par le passé des compositions données comme facilitant le démoulage et en même temps hydrofugeant les pièces ainsi moulées. Il s'agit de la demande de brevet FR-A-2 231 488 qui propose d'appliquer sur les surfaces des moules un mélange constitué par des composés organosiliciques durcissables, hydrofuges, des matières minérales solides finement divisées ainsi
30 que, éventuellement, des solvants. La reproduction des exemples de cette demande a permis d'obtenir une hydrofugation satisfaisante du produit moulé mais n'a pas permis d'obtenir un bon démoulage, la surface de la pièce moulée présentant des cratères ainsi que de nombreuses tâches blanchâtres.

D'après la demande de brevet FR-A-2 474 518, on connaît également une composition à base de résines silicones, réticulables à la température ambiante en présence d'humidité, permettant d'obtenir un film repoussant l'eau, anti-adhérent, facile à décoller et résistant à la salissure. Cette composition peut être
5 utilisée dans un grand nombre d'applications, par exemple comme agent de revêtement pour le décollement ou le démoulage ou comme agent de revêtement de la surface de matériaux à protéger de la lumière, de l'air, de l'eau, etc. Elle peut notamment être appliquée sur du ciment, du béton, de la brique, de la tuile et de l'ardoise ainsi que sur les constructions telles que les ponts et les
10 bâtiments. Ce document ne prévoit toutefois pas le démoulage et l'hydrofugation simultanés d'éléments de construction moulés.

En outre, s'agissant de l'application dont il est question dans la présente invention, la composition selon ce document n'est pas applicable à grande échelle pour des raisons de coût. En effet, cette composition complexe est
15 constituée d'un mélange

- a) d'une résine organopolysiloxane,
- b) d'un α,ω -dihydroxydiorganopolysiloxane,
- c) d'un réticulant à base d'un organosilane à fonction(s) hydrolysable(s) ou son produit d'hydrolyse et/ou de condensation partielle, qui sert à durcir la
20 composition à la température ambiante.

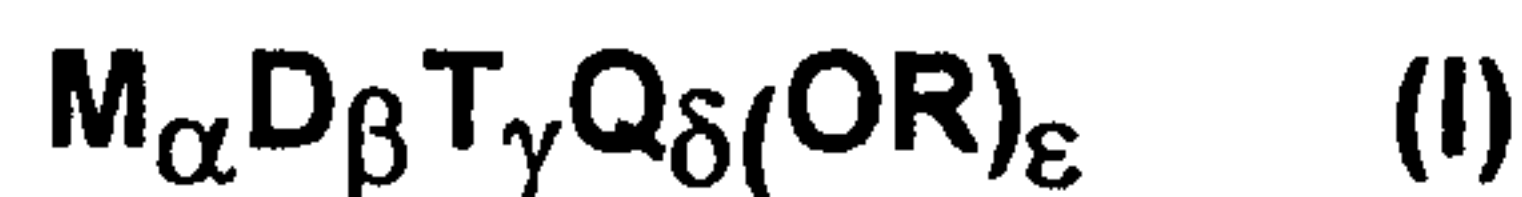
En outre, un catalyseur de durcissement peut être également prévu.

La présente invention a pour objectif de fournir un nouveau procédé permettant simultanément le démoulage et l'hydrofugation d'éléments moulés en béton, mortier, ciment et analogue, qui permette à la fois un démoulage parfait
25 des éléments moulés ainsi que leur hydrofugation dans des conditions tout à fait satisfaisantes, tout en respectant les critères économiques qu'il est indispensable de respecter dans ce genre d'activité.

Plus précisément, l'invention a pour objectif de rendre économiquement acceptable l'utilisation des résines silicones pour le démoulage des éléments de
30 construction en proposant une composition simple assurant parfaitement à la fois le démoulage et l'hydrofugation.

Ces objectifs sont atteints conformément à l'invention par un procédé basé de façon très judicieuse sur la capacité du béton, mortier, ciment et analogue, par leur caractère alcalin, d'assurer eux-mêmes le durcissement de la résine silicone
35 selon l'invention.

La présente invention a donc pour objet un procédé de moulage et d'hydrofugation simultanés d'éléments moulés en béton, mortier, ciment ou analogue, caractérisé en ce que, avant de couler le béton, mortier, ciment ou analogue, on recouvre l'intérieur du moule d'une composition comprenant une
 5 résine qui est un copolymère silicone de formule (I) suivante :



où :

- . $M = R^1R^2R^3SiO_{1/2}$
- 10 . $D = R^4R^5SiO_{2/2}$
- . $T = R^6SiO_{3/2}$
- . $Q = SiO_{4/2}$

- . R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 et R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent
 15 chacun un reste hydrocarboné en C_1-C_{12} et plus particulièrement en C_1-C_8 ;
- . R : atome d'hydrogène ou radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_4 ;
- . le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T ou Q ;
- . les symboles $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ représentent les fractions molaires (ou la proportion en
 20 nombre) des atomes de silicium respectivement de types M, D, T et Q pour un
 atome de silicium ; le symbole ε représente la fraction molaire (ou la proportion
 en nombre) des extrémités $\equiv SiOR$ par atome de silicium ; ces symboles variant
 dans les intervalles suivants :

- α : 0 - 0,5
- 25 β : 0 - 0,95
- γ : 0 - 0,9
- δ : 0 - 0,8
- ε : 0,05 - 2

avec $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$

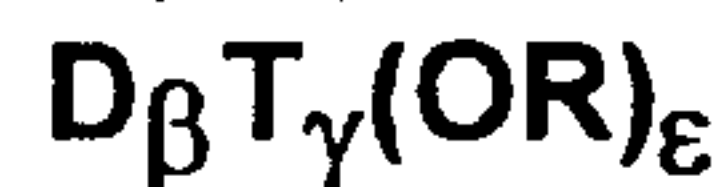
- 30 en l'absence de réticulant de type silane hydrolysable et de catalyseur de durcissement dans la composition.

Les motifs M, quand il y en a plusieurs, peuvent être identiques ou différents entre eux ; la même remarque s'applique également aux motifs D et T.

- 35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la résine est un copolymère de formule (I) où :

- . R^1 à R^6 : identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- . le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T, le symbole γ étant alors un nombre différent de zéro ;
- 5 . au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^1 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 .

De manière plus préférée, le copolymère est de type:



où :

- 10 . R^4 à R^6 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- . au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^4 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ;
- . β : 0,2 - 0,9
- 15 . γ : 0,1 - 0,8
- . ε : 0,2 - 1,5.

De manière encore plus préférée, le copolymère est de type:



où :

- 20 . R^4 et R^5 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_2 ;
- . R^6 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ;
- . R atome d'hydrogène ou alkyle linéaire en C_1 - C_3 ;
- 25 . β : 0,2 - 0,6
- . γ : 0,4 - 0,8
- . ε : 0,3 - 1,0.

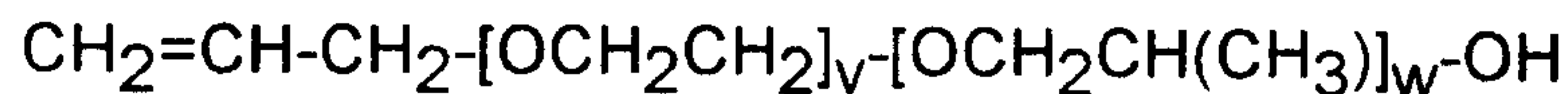
- De manière générale, chacun des radicaux R^1 à R^6 peut être un radical alkyle linéaire ou ramifié, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ;
- 30 un radical alcényle comme par exemple vinyle ; un radical aryle, par exemple phényle ou naphthyle ; un radical arylalkyle comme par exemple benzyle ou phényléthyle, alkylaryle comme par exemple tolyle, xylile ; ou un radical araryle comme le biphenyle.

- Le copolymère silicone selon l'invention se suffit à lui-même pour assurer
- 35 simultanément le démoulage parfait et l'hydrofugation des éléments moulés. Il remplit les objectifs énoncés plus haut et évite un traitement d'hydrofugation subséquent.

Toutefois, on pourra lui ajouter un ou des modificateurs de la tension de surface afin d'améliorer si besoin est l'étalement de la composition sur le moule et la cohésion entre la résine et le béton. On pourra notamment lui adjoindre une ou des huiles polydiorganosiloxanes réactives ou non réactives, un ou plusieurs autres copolymères connus en soi, et/ou un ou plusieurs agents de démoulage classiques.

Conviennent bien, à titre d'huiles non réactives, les polydiméthylsiloxanes α,ω -triméthylsilyles de viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s, de préférence entre 50 et 5000 mPa.s, et, à titre d'huiles réactives, les polydiméthylsiloxanes α,ω -dihydroxylés ayant les mêmes viscosités que ci-dessus. Ces huiles pourront être présentes à raison de 1 à 80 %, notamment 1 à 60 %, de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + huile.

Comme copolymères, on peut notamment citer des copolymères silicone-polyéther issus de la réaction d'un polyéther de formule :



sur une huile silicone de formule :



avec v et w différents de 0 et notamment compris entre 5 et 30

avec x allant de 20 à 150

avec y allant de 2 à 10.

Le copolymère peut être additionné d'un additif tel qu'un polyéther libre, par exemple en proportion pondérale allant de 40/60 à 60/40, de préférence de l'ordre de 50/50.

Ces copolymères peuvent être présents à raison de 0,1 à 10 %, notamment de 0,5 à 5 %, de préférence de 0,5 à 2 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + copolymère.

On peut aussi ajouter à la résine un ou plusieurs agents de démoulage classiques qui vont permettre de diminuer la quantité de résine et donc le coût tout en assurant bien sûr les critères de démoulage, l'hydrofugation étant par ailleurs toujours assurée. Ces agents peuvent être présents à raison de 1 à 80 %, notamment de 1 à 60 %, de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + agent de démoulage classique.

Sur le moule, on applique en général la composition selon l'invention à raison de 5 à 30 g/m², notamment de 15 à 25 g/m², de préférence de l'ordre de 20 g/m².

La résine polyorganosiloxane alcoxylée de départ peut être obtenue, de manière connue en soi, en faisant réagir des halogénoalkylsilanes entre eux (par exemple cohydroalcoolyse de méthyl et de propyl chlorosilanes). En pratique, le milieu réactionnel de synthèse est aqueux. Il comprend de l'alcool, par exemple le méthanol pour obtenir R = méthyle, l'éthanol pour obtenir R = éthyle, etc.

La présente invention a encore pour objet les compositions de démoulage et d'hydrofugation simultanés qui comprennent au moins une résine qui est un copolymère de formule (I) tel que défini ci-dessus et au moins un modificateur de tension de surface, notamment choisi parmi le groupe des huiles réactives, des huiles non réactives, des copolymères et agents de démoulage décrits ci-dessus.

Elle concerne tout particulièrement une composition combinant les résines selon l'invention à au moins un agent de démoulage.

La présente invention va être maintenant décrite plus en détail et à l'aide de modes de réalisation donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

15

EXEMPLE 1 :

MODE DE PREPARATION D'UNE RESINE DTOR AVEC R = CH₃:

Mode réactionnel : cohydrométhanolyse de chlorosilanes.

Dans un réacteur de 25 litres, on charge 32,62 moles de diméthyldichlorosilane et 32,62 moles de propyltrichlorosilane. On coule un mélange méthanol-eau, soit 195,6 moles de méthanol et 21,77 moles d'eau en 3 heures et quinze minutes sous agitation. On maintient la température à 25°C. On porte à ébullition en fin de coulée et on maintient pendant 4 heures et trente minutes. On laisse ensuite décanter une heure et on élimine la phase supérieure, ce qui représente environ 6 % de la résine. On élimine les chlores résiduels en rajoutant du méthanol, successivement : 1,7 , 1,5 et 1,5 kg éliminés par distillation. On neutralise au bicarbonate de sodium 0,23 kg une demi-heure à 40°C. On obtient 4,9 kg et 4,4 kg après filtration.

Cette résine a une viscosité η à 25°C de 27,9 mPa.s et l'analyse RMN²⁹Si révèle la distribution ci-après des différents motifs :

30

Motifs	% molaire
D(OMe)	0,25
D(OMe) ₂	7,70
D	36,21
T(OMe) ₃	0,18
T(OMe) ₂	6,04
T(OMe)	26,51
T	23,11
MeOSi/Si = 0,548 mole/mole	100,00

Quantité mise en oeuvre : 2728 g soit 7,37 moles.

- On prépare de la même manière des résines DTOR avec R = alkyle linéaire en C₁-C₈, notamment C₁-C₃ et plus particulièrement C₂H₅, conformément aux modes de réalisation préférés de l'invention. Pour obtenir R = C₂H₅, on travaille avec de l'éthanol à la place du méthanol.

EXEMPLE 2 :

10 MODE DE PREPARATION D'UNE RESINE DT(OR) AVEC R = C₂H₅ :

Mode réactionnel : cohydrométhanolyse de chlorosilanes.

- Dans un réacteur de 2 litres, on charge 3,5 moles de diméthylchlorosilane et 3,5 moles de propyltrichlorosilane. On amène la température à 60°C, puis on coule un mélange éthanol/eau (6,12 moles d'éthanol - 6,6 moles d'eau) en 2 heures, sous agitation et chauffage à 80°C. On élimine ensuite l'éthanol acide par distillation 1 h 50 min à 120°C.

- Ensuite, on élimine les chlores résiduels par lavage avec 166 g d'éthanol et 5,7 g d'eau (pour ajuster à la viscosité voulue), puis on distille 1 h 05 min à 120°C. On refroidit à 100°C et on neutralise au bicarbonate de sodium (11,1 g) à 100°C pendant 1h. On obtient 515 g de résine après refroidissement à 50°C et filtration.

Cette résine a une viscosité cinématique de 87,7 mm²/s à 25°C.

L'analyse RMN²⁹Si révèle la distribution donnée ci-après des différents motifs :

Motifs	% molaire relativement au Si
D(OR)	2,60
D	37,10
T(OR) ₂	5,80
T(OR)	23,90
T	30,60

Nombre de motifs Si(OR) par atome de Si = 0,381

5 Formule de la résine DT(OR) :



avec $D = (CH_3)_2SiO_{2/2}$ et $T = C_3H_7SiO_{3/2}$

Cette résine sera dénommée résine A dans la suite de la description.

10 **EXEMPLE 3 : ESSAIS.**

1) Procédure de préparation du mortier

Appareillage

- * Malaxeur LEROY-SOMER du type LS80L1 utilisé à sa vitesse maximale.
- 15 * Moule en acier inoxydable de dimensions 4x4x16 cm
- * Spatule
- * Pinceau

Produits

- * 450 g de Ciment VICAT CPA 50
- 20 * 225 g d'eau
- * un sachet de sable normalisé CEN

Méthode

Les moules sont préalablement badigeonnés au pinceau.

25 Introduire le ciment dans le bol du malaxeur, verser l'eau et mélanger immédiatement pendant 30 sec. Ajouter le sable et mélanger encore 1 min 30. Arrêter le malaxeur pendant 1 min, puis reprendre le malaxage pendant 2 min. Verser ensuite le mélange dans le moule, tasser, araser à l'aide d'une spatule.

Après 24 heures de séchage dans le moule, on démoule les éprouvettes qui sont mises à sécher 8 jours à 23°C et 65 % d'humidité.

2) Procédure de l'évaluation du pouvoir hydrofuge

Le pouvoir hydrofuge des différents produits est évalué par un test de reprise d'eau par capillarité à 23°C, atmosphère à 65 % d'humidité. La face inférieure des éprouvettes de béton est mise dans l'eau de manière que la surface inférieure soit immergée par 3 mm d'eau pendant 8 jours, à l'issue de
5 quoi l'on détermine par pesée la quantité d'eau absorbée.

3) Evaluation du démoulage

Le démoulage est évalué en tenant compte de différents paramètres tels
10 que la facilité du démoulage (force de cohésion du moule sur l'éprouvette), l'aspect des éprouvettes: bulles, taches.

Une note comprise entre 0 et 10 (10 = démoulage parfait : facile et éprouvette lisse et non tachée) est alors donnée à chaque essai.

15 4) Produits testés

- essai 1 : témoin non traité.
- essais 2 et 3 : agents de démoulage du commerce, vendus respectivement sous les dénominations Démoulux MSF[®] (essai 2) et Démoulux S3[®] (essai 3) par la société CIA, FRANCE.
- 20 - essais 4 et 5 : exemples 1 et 2 de la demande de brevet FR-A-2 231 488.
- essais selon l'invention :
 - * essai 6 : résine A (préparée à l'exemple 2)
Résine notée DTOR avec $R = C_2H_5$;
 - * essai 7 : 50 % résine A + 50 % huile B
25 huile B : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes par des motifs triméthylsiloxyles, ayant une viscosité de 300 mPa.s à 25 °C, ayant une $\bar{M}_n = 8\,300$ (elle comporte environ 110 motifs diméthylsiloxyles) ;
 - * essai 8 : 50 % résine A + 50 % huile C
30 huile C : α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane, ayant une viscosité de 3 500 mPa.s à 25°C, ayant une $\bar{M}_n = 26150$ (elle comporte environ 350 motifs diméthylsiloxyles), contenant 0,13 % en poids de groupements hydroxyles (soit 0,0076 motifs SiOH pour 100 g d'huile) ;
 - * essai 9 : 99 % résine A + 1 % huile D
35 huile D = mélange 50/50 en poids d'un polymère à blocs silicone-polyéther et de polyéther libre ; le polymère silicone-polyéther est issu de la réaction d'un polyéther de formule :

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_v-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_w-\text{OH}$
sur une huile silicone de formule :

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x(\text{MeHSiO})_y\text{SiMe}_3$, Me = méthyle

avec $v = 22$ (oxyde d'éthylène)

5 avec $w = 24$ (oxyde de propylène)

avec $x = 73$

avec $y = 7$.

5) Résultats

10 Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Essais n°	Absorption d'eau après 8 jours	Démoulage / 10
1	6,9 %	5
2	6,7 %	7
3	6,9 %	9
4	1,46 %	1
5	0,75 %	0
6	0,67 %	8
7	0,69 %	8
8	0,63 %	7
9	0,95 %	10

6) Conclusions

15 Des produits du commerce (essais 2 et 3) donnent un démoulage satisfaisant mais ne sont absolument pas hydrofuges.

Les produits revendiqués dans le brevet FR 2 231 488 (essais 4 et 5) donnent de bonnes propriétés hydrofuges mais sont de très mauvais agents de démoulage.

20 Les produits selon l'invention (essais 6 à 9) ont des propriétés démoulantes de bonne à très bonne et un pouvoir hydrofuge excellent.

EXEMPLE 4 : Essai**1) Procédure de préparation du mortier****5 Appareillage**

- * Malaxeur EUROMACHINE du type M201 utilisé à la vitesse de 195 tr/min.
- * Moule en acier inoxydable de dimensions 40 x 25 x 5 cm

Produits

- 10 * 900 g de Ciment VICAT CPA 50
- * 450 g d'eau
- * 2 sachets de sable normalisé CEN

Méthode

- 15 Le produit est préalablement appliqué au chiffon sur le moule.
 Introduire le ciment dans le bol du malaxeur, verser l'eau et mélanger immédiatement pendant 30 sec. Ajouter le sable et mélanger encore 1 min. Arrêter le malaxeur pendant 1 min 30, puis reprendre le malaxage pendant 1 min. Verser ensuite le mélange dans le moule, vibrer 2 min.
- 20 Après 24 heures de séchage dans le moule, on démoule les plaques qui sont mises à sécher 8 jours à atmosphère ambiante.

2) Procédure de l'évaluation du pouvoir hydrofuge

- 25 Le pouvoir hydrofuge des différents produits est évalué par un test de reprise d'eau à la pipe de KARSTEN, test réalisé selon les indications de la norme RILEM n° II.4 de 1978 (RILEM = Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Construtions). On mesure le volume d'eau absorbé par la plaque sur une durée de 4 heures.

30 3) Evaluation du démoulage

Le démoulage est évalué en tenant compte de différents paramètres tels que la facilité du démoulage (force de cohésion du moule sur la plaque), l'aspect des plaques: bulles, taches.

- 35 Une note comprise entre 0 et 10 (10 = démoulage parfait : facile et plaque lisse et non tachée) est alors donnée à chaque essai.

4) Produits testés

- essai 1 : témoin non traité.
- essai 2 : agent de démoulage du commerce vendu sous la dénomination ESTOROB 804-01[®] par la société NOVANCE, FRANCE.

5 - essais selon l'invention :

* essai 3 : résine A (préparée à l'exemple 2)

Résine notée DTOR avec $R = C_2H_5$;

* essai 4 : 50 % résine A + 50 % ESTOROB 804-01[®]

10 **5) Résultats**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous.

Essai N°	Absorption d'eau après 4 heures	Démoulage /10
1	5 ml	5
2	4 ml	9
3	0.05 ml	8
4	0.05 ml	9

6) Conclusions

15 Le produit du commerce donne un démoulage satisfaisant mais n'apporte pas de propriété hydrofuge.

Les produits selon l'invention (essais 3 et 4) ont de bonnes propriétés de démoulage ainsi qu'un pouvoir hydrofuge excellent.

REVENDICATIONS

1. Procédé de moulage et hydrofugation simultanés d'éléments moulés en béton, mortier, ciment ou analogue, caractérisé en ce que, avant de couler le
- 5 béton, ciment ou analogue, on recouvre l'intérieur du moule d'une composition comprenant une résine qui est un copolymère silicone de formule (I) suivante :



10 où :

$$M = R^1R^2R^3SiO_{1/2}$$

$$D = R^4R^5SiO_{2/2}$$

$$T = R^6SiO_{3/2}$$

$$Q = SiO_{4/2}$$

15

- . R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 et R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un reste hydrocarboné en C_1-C_{12} ;
- . R : atome d'hydrogène ou radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_4 ;
- . le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T ou Q ;

20 . les symboles $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ représentent les fractions molaires (ou la proportion en nombre) des atomes de silicium respectivement de types M, D, T et Q pour un atome de silicium ; le symbole ε représente la fraction molaire (ou la proportion en nombre) des extrémités $\equiv SiOR$ par atome de silicium ; ces symboles variant dans les intervalles suivants :

25

$$\alpha : 0 - 0,5$$

$$\beta : 0 - 0,95$$

$$\gamma : 0 - 0,9$$

$$\delta : 0 - 0,8$$

30

$$\varepsilon : 0,05 - 2$$

$$\text{avec } \alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$$

en l'absence de réticulant de type silane hydrolysable et de catalyseur de durcissement dans la composition.

35

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine est un copolymère de formule (I) où :

- . R^1 à R^6 : identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- . le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T, le symbole γ étant alors un nombre différent de zéro ;
- 5 . au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^1 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère est de type :



où :

- . R^4 à R^6 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- 15 . au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^4 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ;
- . β : 0,2 - 0,9
- . γ : 0,1 - 0,8
- . ε : 0,2 - 1,5.

20

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère est de type :



25 où :

- . R^4 et R^5 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_2 ;
- . R^6 identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ;
- 30 . R atome d'hydrogène ou alkyle linéaire en C_1 - C_3 ;
- . β : 0,2 - 0,6
- . γ : 0,4 - 0,8
- . ε : 0,3 - 1,0.

35

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les radicaux R^1 à R^6 sont choisis parmi le groupe consistant en : un radical alkyle linéaire ou ramifié, pris dans le groupe formé par un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ; un radical vinyle ; un radical phényle ou naphthyle ; un radical arylalkyle de type benzyle ou phényléthyle, alkylaryle de type tolyle, xyle ; et radical araryle de type biphénylyle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend, en outre, un ou plusieurs modificateurs de la tension de surface.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la composition comprend une ou des huiles polydiorganosiloxanes réactives ou non réactives.

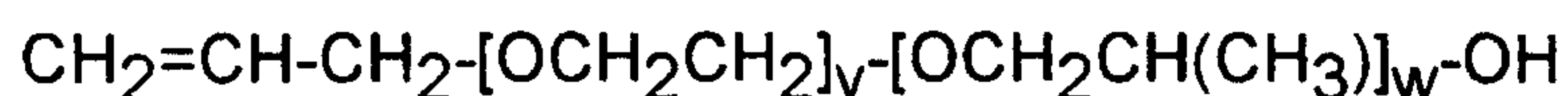
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la composition comprend une ou plusieurs huiles polydiméthylsiloxanes α,ω -triméthylsilyles de viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la composition comprend une ou plusieurs huiles polydiméthylsiloxanes α,ω -dihydroxylées de viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que les huiles sont présentes à raison de 1 à 80 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + huile.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les huiles sont présentes à raison de 1 à 60 % en poids.

12. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la composition comprend un ou plusieurs copolymères silicone-polyéther issus de la réaction d'un polyéther de formule :



sur une huile silicone de formule :



avec v et w différents de 0 et notamment compris entre 5 et 30

avec x allant de 20 à 150
avec y allant de 2 à 10 ;
en présence éventuellement d'un additif polyéther libre.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le copolymère est présent à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + copolymère.

10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le copolymère est présent à raison de 0,5 à 5 % en poids.

15 15. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la composition comprend, en outre, un ou plusieurs agents de démoulage.

15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent de démoulage est présent à raison de 1 à 80 % en poids par rapport à l'ensemble résine silicone (I) + agent de démoulage.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent de démoulage est présent à raison de 1 à 60 % en poids.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on applique la composition sur le moule à raison de 5 à 30 g/m².

25 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on applique la composition sur le moule à raison de 15 à 25 g/m².

30 20. Élément moulé en béton, mortier, ciment ou analogue, susceptible d'être obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

35 21. Composition de démoulage et d'hydrofugation comprenant au moins une résine qui est un copolymère de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 et au moins un modificateur de tension de surface pris dans le groupe formé par une huile non réactive, une huile réactive, un copolymère et un agent de démoulage.