

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 732 961**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **95 04466**

51) Int Cl⁶ : C 04 B 26/06, C 09 D 133/10, E 04 F 15/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 13.04.95.

30) Priorité :

43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.10.96 Bulletin 96/42.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

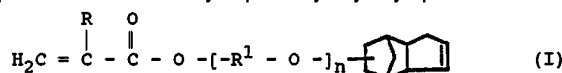
72) Inventeur(s) : VANHOYE DIDIER, CERF MARTINE, BARBIER YVES et WNUK MIECZYSLAW.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire : CABINET CHAILLOT.

54) COMPOSITION A BASE D'ESTER DICYCLOPENTENYLOXYALKYLIQUE DE L'ACIDE (METH)ACRYLIQUE ET SES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DU BATIMENT.

57) Cette composition, utile comme liant dans la préparation de mortiers ou bétons de résines synthétiques, primaire d'accrochage ou revêtement de finition, comprend (A) un système de monomères comprenant: (a1) 50-90 parties d'un ester dicyclopentényloxyalkylique:



où R = H ou CH₃; n = 1 ou 2; et R¹ = alkylène en C₂-C₈; (a2) 0-25 parties d'au moins un (méth) acrylate lourd donnant un homopolymère de Tg est supérieure à celle d'un homopolymère de (a1); (a3) 0-25 parties d'au moins un (méth) acrylate lourd donnant un homopolymère de Tg inférieure à celle d'un homopolymère de (a1); (a4) 0-25 parties d'au moins un monomère à au moins deux insaturations (méth) acryliques; et (B) 5-30 parties d'au moins un (poly)allyl glycidyl éther; et (C) un système d'amorçage choisi parmi (C1) à (C4): (C1) 0,1-3 parties d'au moins un peroxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C₃-C₁₈, et 0,1-2 parties d'au moins une amine aromatique; (C2) 0,1-3 parties d'au moins un hydroperoxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C₃-C₁₈, et 0,0005-2 parties d'au moins un sel métallique polyvalent; (C3): (C1) + 0,0005-2 parties d'au moins un sel métallique polyvalent; et (C4): (C1) + (C2), toutes les quantités étant données en

poids pour 100 parties en poids de (A) + (B).

FR 2 732 961 - A1



COMPOSITION À BASE D'ESTER DICYCLOPENTÉNYLOXYALKYLIQUE DE
L'ACIDE (METH)ACRYLIQUE ET SES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE
DU BÂTIMENT

La présente invention porte sur une composition à
5 base d'ester dicyclopentényloxyalkylique de l'acide
(méth)acrylique, ladite composition étant destinée à être
utilisée dans le domaine du bâtiment, comme liant dans la
préparation de mortiers ou de bétons de résines
synthétiques, ou comme primaire d'accrochage, ou encore
10 comme revêtement de finition, auquel cas la composition peut
comporter un ou des pigments pour obtenir la teinte finale
désirée.

Le développement de revêtements de sols à base de
mortiers ou bétons de résine de méthacrylate de méthyle a
15 permis de pouvoir réaliser des chantiers dans des conditions
de températures proches de 0°C, conditions pour lesquelles
les systèmes à base époxy ou polyuréthanes sont inopérants.
Par ailleurs, la faible viscosité de ce monomère apporte
l'avantage de bien remplir les vides et fissures, améliorant
20 ainsi les performances mécaniques. Cependant, les
inconvenients majeurs de l'utilisation du méthacrylate de
méthyle sont constitués par son odeur, son point éclair peu
élevé, et son retrait important.

Dans le but de réduire ces inconvenients,
25 l'utilisation d'un nouveau monomère méthacrylique, à savoir
le méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle (DCPOEMA), a été
proposée dans les documents brevets US-A-4 299 761,
EP-A-47 120, US-A-4 400 413 et US-A-4 460 625. Ce monomère,
de haut point d'ébullition et porteur de deux doubles
30 liaisons de natures et réactivités différentes, possède en
effet une très faible odeur et conduit à un retrait
nettement plus faible que celui du méthacrylate de méthyle.

L'utilisation de monomères de haut point
d'ébullition et de forte masse molaire pose cependant des
35 problèmes de limitation de la vitesse de polymérisation
superficielle due à une inhibition par l'oxygène de l'air et
se traduisant par la persistance d'un poissage pendant un

laps de temps allant jusqu'à plus de 24 heures. Ces problèmes sont particulièrement évidents lors de l'utilisation du DCPOEMA et des monomères analogues.

Conformément aux documents-brevets précités, on
5 peut résoudre ce problème en recouvrant la surface par un liquide non miscible, faisant barrière à l'oxygène et pouvant contenir un amorceur de polymérisation. Cette solution entraîne néanmoins le désavantage de faire apparaître les charges en surface et de réduire la
10 résistance chimique du matériau.

Il est également connu que l'utilisation de sels ou complexes de métaux de transition, tels que le cobalt, le manganèse et le zirconium, appelés couramment siccatifs, permet de réduire le temps de durcissement de la surface
15 sans toutefois descendre en deçà de 8 heures. Pour augmenter la vitesse de siccation et diminuer la reprise d'eau, il est également possible d'incorporer des acides gras insaturés comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-157 596. Cependant, cette amélioration de la
20 siccation ne permet toutefois pas d'obtenir un temps sous poissage inférieur à 6-8 heures. Pour inhiber l'action de l'oxygène, des agents réducteurs, tels que les aldéhydes et les imines, peuvent être ajoutés au moment de la polymérisation, comme décrit dans la demande de brevet
25 européen EP-A-169 702, avec cependant les inconvénients d'une possible oxydation prématurée de l'aldéhyde et de la nécessité d'une présence d'eau pour ouvrir la fonction imine (fonction aldéhyde bloquée).

Le développement de bétons de résines synthétiques
30 à base de méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle et analogues requiert donc de nouvelles solutions pour résoudre les problèmes techniques liés à la faible vitesse de séchage du revêtement.

De plus, ce marché est également demandeur de
35 matériaux présentant une résistance thermique améliorée et une bonne résistance aux agents chimiques, tels qu'acides, bases et solvants.

La Société déposante a maintenant découvert que, de manière surprenante, l'utilisation de (poly)allyl glycidyl éthers pour activer la polymérisation du méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle et des monomères analogues permettait d'obtenir des liants pour bétons ou mortiers de résines synthétiques présentant un temps de séchage amélioré, et des revêtements de sols présentant seulement 2 à 4 heures après l'application, une surface dure, sèche, lisse, imperméable et résistante aux intempéries et agressions chimiques, ce qui présente une amélioration très nette par rapport à l'état antérieur de la technique.

L'utilisation de (poly)allyl glycidyl éthers dans des compositions de liant pour bétons ou mortiers ou de primaire d'accrochage ou de revêtement de finition, majoritairement composés de (méth)acrylate de dicyclopentényloxyalkyle ou similaires, n'est pas connue à ce jour :

J.W. Knapczyk, "Journal of Coating Technology", Vol. 60, n° 756, Janvier 1988, pages 63 à 72, a décrit l'accélération de la formation de films de triacrylate de pentaérythritol, d'hydroxypentaacrylate de dipentaérythritol, de triacrylate de triméthylolpropane, d'uréthane acrylate, d'époxyacrylate, de diacrylate de tétraéthylène glycol, de diacrylate d'hexanediol, sous l'effet de (poly)allyl glycidyl éthers. W. Demarteau et J.M. Loutz, "Double Liaison - Chimie des Peintures n° 411-412 Janvier-Février 1990, pages 11/29 à 34/16, ont montré qu'il est possible de durcir des prépolymères portant des fonctions acrylate (polyesters acrylates, éthoxyacrylates, uréthanes acrylates) par un mécanisme en chaîne à l'aide d'initiateurs générateurs de radicaux libres, à la condition d'ajouter aux formulations un (poly)allyl glycidyl éther. E.S. Jensen et al, "Journal of Applied Polymer Science", Vol. 42, 2681-2689 (1991), pages 2681-2689, ont montré que les résines de (poly)allyl glycidyl éthers, en combinaison avec un amorceur et un catalyseur, favorisent le durcissement des acrylates

multifonctionnels en présence d'air, sans pour autant parvenir au même résultat qu'en l'absence d'air.

On ne pouvait cependant déduire de ces travaux que l'incorporation de (poly)allyl glycidyl éthers dans des formulations à base de (méth)acrylate de dicyclopentényloxyalkyle et similaires permettrait une réaction aussi rapide, conduisant à une disparition extrêmement rapide du caractère collant ("tack") en surface. En effet, la vitesse de polymérisation du DCPOEMA est nettement plus ralentie en présence d'air que celle des monomères multifonctionnels. D'autre part, il est bien connu que la vitesse de polymérisation des monomères multifonctionnels est plus rapide que celle des monomères monofonctionnels (la double liaison allylique du DCPOEMA ne participe pas à la polymérisation, mais à la réticulation postérieure par siccativation). Cependant, pour les (méth)acrylates multifonctionnels, cette réactivité plus forte s'accompagne d'un taux de monomères résiduels important dû à la gélification du milieu par établissement d'un réseau tridimensionnel et conduisant à un "tack" résiduel. Dans ce cadre, l'utilisation des (poly)allyl glycidyl éthers comme initiateurs secondaires permet de diminuer fortement la teneur en monomères résiduels.

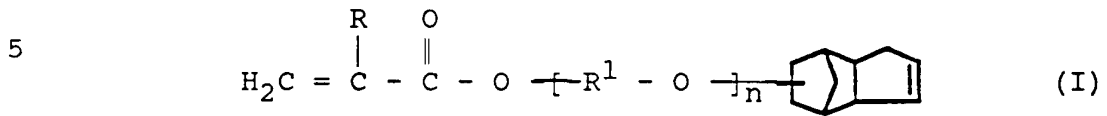
Dans le cas du DCPOEMA et des monomères analogues, les (poly)allyl glycidyl éthers interviennent plus pour piéger l'oxygène de l'air et éviter la formation d'oligomères oxygénés de bas poids moléculaire en ne limitant pas la vitesse de polymérisation du DCPOEMA et analogues.

Par ailleurs, on a constaté que les (poly)allyl glycidyl éthers conduisent, dans le cas de la présente invention, à des bétons de résines moins rigides et à des revêtements plus souples.

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition destinée à être utilisée comme liant dans la préparation de mortiers ou bétons de résines synthétiques ou comme primaire d'accrochage ou comme revêtement de finition, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

(A) un système de monomères comprenant :

(a1) 50 à 90 parties en poids d'un ester dicyclopentényloxyalkylique de formule (I) :



dans laquelle :

- R représente H ou CH₃ ;
 - n vaut 1 ou 2 ; et
 - 10 - R¹ représente un groupe alkylène en C₂-C₆ ;
- (a2) 0 à 25 parties en poids d'au moins un (méth)acrylate lourd donnant un homopolymère dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température de transition vitreuse d'un homopolymère de l'ester (a1) ;
- 15 (a3) 0 à 25 parties en poids d'au moins un (méth)acrylate lourd donnant un homopolymère dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température de transition vitreuse d'un homopolymère de l'ester (a1) ;
- 20 (a4) 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère présentant au moins deux insaturations (méth)acryliques ; et

25 (B) 5 à 30 parties en poids d'au moins un (poly)allyl glycidyl éther ; et

(C) un système d'amorçage choisi parmi les systèmes (C1) à (C4) suivants :

- 30 (C1) 0,1 à 3 parties en poids d'au moins un peroxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C₃-C₁₈, et 0,1 à 2 parties en poids d'au moins une amine aromatique ;
- (C2) 0,1 à 3 parties en poids d'au moins un hydroperoxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C₃-C₁₈,

et 0,0005 à 2 parties en poids d'au moins un sel métallique polyvalent ;

(C3) un mélange de (C1) et de 0,0005 à 2 parties en poids d'au moins un sel métallique polyvalent ; et

5 (C4) un mélange de (C1) et (C2),

toutes les quantités étant données pour 100 parties en poids de (A) + (B).

L'ester (a1) préféré est le méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle.

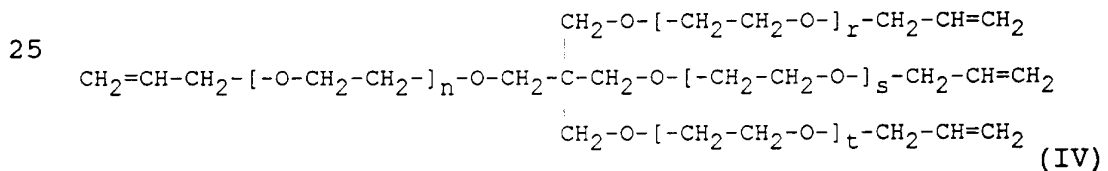
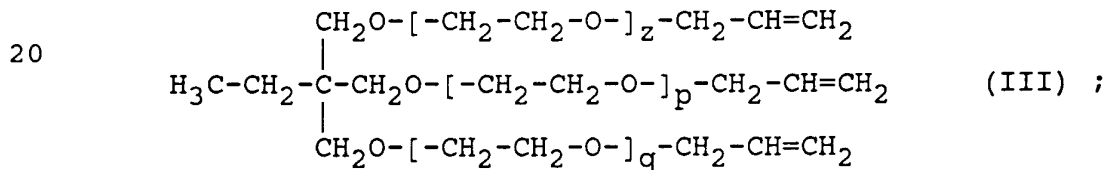
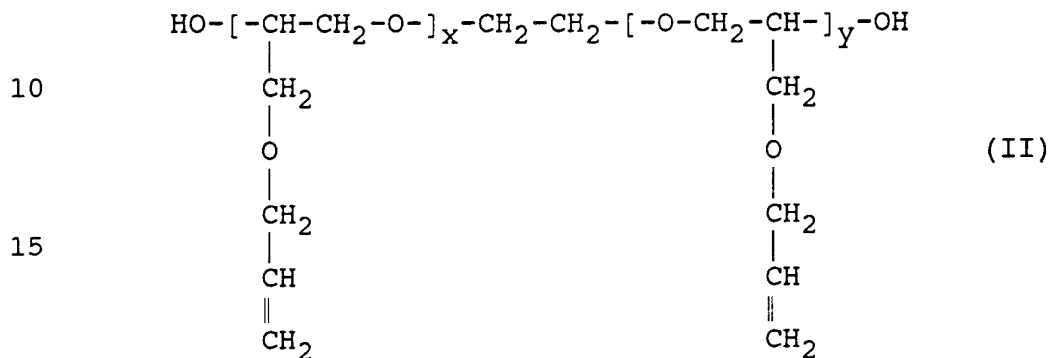
10 Les (méth)acrylates lourds (a2) sont destinés à augmenter la dureté de la composition après polymérisation ; quant aux méthacrylates lourds (a3), ils jouent le rôle de plastifiants internes.

Les (méth)acrylates lourds (a2) sont notamment
15 choisis parmi le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobornyle et le méthacrylate de tertiobutylcyclohexyle ; et les (méth)acrylates lourds (a3) sont notamment choisis
parmi le méthacrylate d'éthyltriglycol, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de nonyle,
20 l'acrylate de nonyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle, ceux que l'on préfère étant les (méth)acrylates possédant une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, ayant 12 ou plus de 12 atomes de carbone.

Les monomères (a4) sont destinés à augmenter les
25 performances mécaniques du matériau : résistance à la compression, résistance à l'abrasion, etc. ; d'une manière générale, tous les réticulants classiquement utilisés en série (méth)acrylique conviennent, et on les choisit
notamment parmi le triméthacrylate de triméthylolpropane, le
30 triacrylate de triméthylolpropane, le diméthacrylate de bisphénol A, le diméthacrylate de butanediol, le diméthacrylate d'hexanediol, le diméthacrylate de tripropylène glycol et le diméthacrylate de bisphénol A diglycidyléther, et, de préférence, le triméthacrylate de
35 triméthylolpropane.

Les (poly)allyl glycidyl éthers (B) sont avantageusement choisis parmi ceux présentant des tensions de vapeur suffisamment faibles pour que la composition résultante soit sensiblement sans odeur.

5 A titre d'exemples de (poly)allyl glycidyl éthers (B), on peut citer ceux représentés par les formules suivantes (II), (III) et (IV) :



30 dans lesquelles x, y, z, p, q, r, s et t représentent chacun un entier de 2 à 10 inclus.

Ces oligomères (B), de par leurs fonctions allyliques facilement peroxydables, jouent un rôle d'amorceur et de réticulant. Ils permettent également de
 35 fortement réduire l'inhibition par l'oxygène de l'air, ce qui permet de maintenir une vitesse de polymérisation superficielle suffisante pour diminuer, dans le cas d'un revêtement mais aussi pour la surface du béton (sans revêtements spécifiques), le caractère poisseux dans le
 40 temps qui suit la pose dudit revêtement ou dudit béton.

Parmi les peroxydes organiques entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C1), (C3) et (C4), on peut citer le peroxyde de dibenzoyle, le perbenzoate de tertio-butyle, le 2,2-bis-(tertio-butylperoxy)butane et le tertio-butylperoxyisopropylcarbonate ; et parmi les hydroperoxydes entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C2) et (C4), on peut citer l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertio-butyle, l'hydroperoxyde de méthyléthylcétone et le diméthyl-2,5-bis-hydroperoxyde-2,5-hexane. Les amines aromatiques entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C1), (C3) et (C4) peuvent être choisies parmi la N,N-diméthylaniline, la N,N-diméthylparatoluidine et le para-N,N-diméthylaminobenzaldéhyde. Quant aux sels métalliques polyvalents entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C2), (C3) et (C4), ce sont notamment des sels d'acides carboxyliques lourds en C₄-C₃₀ ; on peut citer en particulier les naphthénates et octoates de cobalt II, de potassium, de calcium, de zirconium, de nickel ou de manganèse, ainsi que leurs mélanges.

La composition selon l'invention, dont les constituants individuels viennent d'être décrits, se présente avantageusement sous la forme d'un système à deux composants devant être mélangés au moment de l'emploi. De manière préférée, l'un des composants est constitué par le système de monomères (A) et par le (ou les) amine(s) tertiaire(s) et/ou le (ou les) sel(s) métallique(s) du système d'amorçage (C), et l'autre composant, par le (ou les) (poly)allyl glycidyl éther(s) (B) et par le (ou les) peroxyde(s) et/ou le (ou les) hydroperoxyde(s) du système d'amorçage (C).

La présente invention porte également sur une composition de béton ou mortier de résine synthétique, comprenant des charges minérales inertes et un liant, ce dernier ayant la composition telle que définie ci-dessus. D'une manière générale, une telle composition comprend, pour 100 parties en poids :

- 10 à 25 parties de ladite composition selon l'invention formant le liant ; et
- 90 à 75 parties desdites charges.

Ces dernières ont une granulométrie généralement
5 comprise entre 100 μm et 9,5 mm. Toutefois la répartition granulométrique desdites charges est le plus souvent étudiée pour minimiser les vides, de façon à utiliser une quantité minimale de monomères pour diminuer le coût et le retrait. Les charges sont notamment choisies parmi le sable, le
10 gravier, la silice, le carbonate de calcium et le ciment Portland.

La présente invention porte aussi sur un béton ou mortier de résine auto-lissant obtenu à partir de la composition de béton ou mortier telle que définie ci-dessus.

15 On prépare le béton ou mortier de résine synthétique selon l'invention en mélangeant les monomères et les amorceurs précédemment décrits préfigurant le liant avec les charges minérales, selon les techniques bien connues de l'homme du métier. On peut par exemple préparer une
20 formulation contenant le (poly)allyl glycidyl éther, les peroxydes et/ou hydroperoxydes et les charges, et mélanger celle-ci avec le reste des constituants de la composition de liant. La préparation est effectuée dans les conditions de température habituellement rencontrées sur les chantiers :
25 -10 à +50°C sans problème particulier. Les quantités d'activateur (amine tertiaire et sel métallique polyvalent) peuvent être modifiées sur place le cas échéant, pour obtenir le temps de prise souhaité. En fonction de l'application envisagée, le mélange peut être coulé dans un
30 moule pour réaliser des panneaux, dalles ou similaires, ou être coulé directement sur le sol à réparer ou à revêtir, l'application se faisant dans ce cas par talochage manuel ou mécanique pour obtenir une épaisseur généralement comprise entre 1 et 50 mm.

35 Selon la présente invention, on obtient un béton de résine auto-lissant ne présentant pas d'odeur déplaisante et durcissant pendant des temps de 5 à 60 minutes en coeur

et de 2 à 4 heures en surface, au lieu de 15 à 75 minutes en coeur et 8 à 24 heures en surface pour les systèmes sans (poly)allyl glycidyl éther(s).

La présente invention porte aussi sur une
5 composition de primaire d'accrochage, laquelle comprend la composition telle que définie ci-dessus (sans les charges), ainsi que sur une composition de revêtement de finition, destinée à être appliquée notamment sur les bétons ou matériaux poreux et comprenant la composition telle que
10 définie ci-dessus (sans les charges), le cas échéant en mélange avec au moins un pigment minéral ou organique, le (ou les) pigment(s) étant présents dans les proportions usuelles.

Enfin, la présente invention porte sur un
15 revêtement de sol, appliqué notamment sur un sol de béton hydraulique, caractérisé par le fait qu'il comprend la succession des trois couches suivantes :

- une première couche d'accrochage, obtenue à partir de la composition de primaire selon l'invention, appliquée
20 en une épaisseur d'environ 0,1 à 0,5 mm ;
- une deuxième couche de béton de résine synthétique, obtenue à partir de la composition de béton selon l'invention, appliquée en une épaisseur d'environ 1 à 50 mm ; et
- 25 - une troisième couche de finition, obtenue à partir de la composition de revêtement selon l'invention, appliquée en une épaisseur d'environ 0,2 à 0,5 mm.

Cette dernière couche de finition est
particulièrement importante pour les secteurs de l'industrie
30 alimentaire, car elle permet un meilleur nettoyage des surfaces, évitant la prolifération de bactéries dans les pores du revêtement. De plus, elle procure un plus bel aspect esthétique au revêtement.

Les Exemples non limitatifs suivants sont donnés
35 afin de mieux illustrer l'objet de l'invention. Dans ces Exemples, les parties sont des parties en poids.

EXEMPLE 1

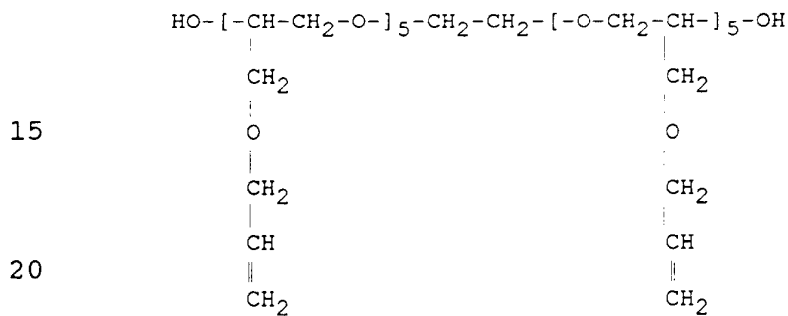
On prépare les formulations (A) et (B) suivantes, destinées à être mélangées au moment de l'emploi pour former un béton de résine synthétique.

5 Formulation (A)

- Méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle . 160 parties
- Naphténate de cobalt (à 100% en poids) ... 1,06 partie
- N,N-diméthylparatoluidine 1,0 partie

Formulation (B)

- 10 • Poly allyl glycidyl éther de formule :



commercialisé par la Société MONSANTO
 sous la dénomination "SANTOLINK XI 100" ... 40 parties

- Peroxyde de dibenzoyle (à 75% en poids) .. 6 parties
- 25 • Charges minérales constituées de sable,
 gravier, farine de silice 1800 parties

30 Au moment de l'emploi, on mélange les formulations (A) et (B) pour former le béton que l'on étale, à l'aide d'une taloche, en une couche de 5 mm d'épaisseur, sur un sol de béton hydraulique recouvert d'un primaire d'adhésion.

La prise demeure après 10-15 minutes à 20°C, et conduit à une surface sèche 3 heures après la pose.

EXEMPLE 2 (comparatif)

On reproduit l'Exemple 1, excepté que l'on utilise 200 parties de méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle et que l'on exclut le poly allyl glycidyl éther.

- 5 On obtient, de la même façon, un temps de prise d'environ 10 minutes, mais le poissage de la surface persiste jusqu'à 24 heures.

EXEMPLES 3 à 6

10 On prépare diverses formulations (A) suivantes, destinées à être mélangées au moment de l'emploi avec une formulation (B) également indiquée ci-après, pour former des bétons de résines synthétiques.

Formulation (A)

- | | | |
|----|---|--------------------------------------|
| 15 | • Méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle (DCPOEMA) | X parties (voir Tableau ci-après) |
| 20 | • Comonomère choisi parmi le triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPTMA), le méthacrylate d'isobornyle (MAISOBOR) et le méthacrylate de nonyle (MANON) | Y parties (voir Tableau ci-après) |
| | • Naphténate de cobalt (à 8% en poids) | 0,78 partie |
| 25 | • N,N-diméthylparatoluidine | 0,1 partie |

Formulation (B)

- | | | |
|----|---|-------------|
| | • Poly allyl glycidyl éther de l'Exemple 1 . | 5 parties |
| | • Peroxyde de benzoyle (à 75% en poids) | 0,33 partie |
| | • Hydroperoxyde de cumène (à 80% en poids) . | 0,31 partie |
| 30 | • Charges minérales constituées de sable, gravier et farine de silice | 75 parties |

Au moment de l'emploi, on mélange les formulations (A) et (B) pour former le béton que l'on étale, à l'aide d'une taloche, en une couche de 5 mm d'épaisseur, sur un béton hydraulique recouvert d'un primaire d'adhésion. Les début et fin de prise ainsi que le temps TFT ("tack free time") nécessaire à l'obtention d'une surface sèche sont précisés dans le Tableau 1 suivant pour les quatre différentes combinaisons.

TABLEAU 1

| EXEMPLES | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------------------------|--------|------|--------|--------|
| DCPOEMA (X parties) | 20 | 15 | 15 | 15 |
| TMPTMA (Y parties) | | 5 | | |
| MAISOBOR (Y parties) | | | 5 | |
| MANON (Y parties) | | | | 5 |
| Début de prise à 20°C en minutes | 12 | 10 | 12 | 16 |
| Fin de prise à 20°C (en minutes) | 45 | 30 | 48 | 55 |
| TFT (en heures) | 2h40mn | 3h00 | 2h25mn | 3h50mn |

EXEMPLES 7 à 11

Diverses formulations sont préparées pour être utilisées comme revêtement de bétons.

Le mode opératoire est le suivant : les monomères et le polyallyl glycidyl éther de l'Exemple 1 sont mélangés. Sous agitation, on introduit successivement les peroxydes, le naphthénate de cobalt et la N,N-diméthylparatoluidine. La solution obtenue est versée dans une coupelle sur 5 mm d'épaisseur et on examine les durées de prise et le temps TFT ("tack free time"), puis on mesure, après vieillissement de 10 jours en atmosphère ambiante, la dureté Shore A à 15 secondes et 45 secondes.

Les compositions et les résultats sont précisés dans le Tableau 2 ci-dessous.

Les solutions ainsi préparées peuvent être réparties uniformément sur l'un des bétons des Exemples 1 à 6 à l'aide d'une raclette.

TABLEAU 2

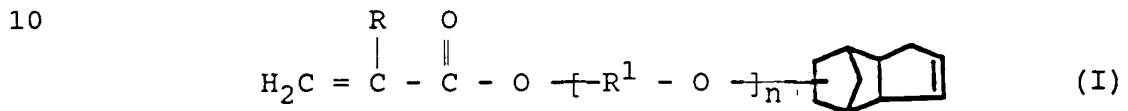
| 5 | EXEMPLES | 7 (comparatif) | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|---|-------------------|-------|------------|------------|------------|
| | Composition en monomère(s) A + Oligomère B (en parties) | | | | | |
| | • DCPOEMA | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 |
| 10 | • Poly allyl glycidyl éther de l'Exemple 1 | - | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | • MAISOBOR | | | 1 | | |
| | • MANON | | | | 1 | |
| | • TMPTMA | | | | | 1 |
| 15 | <u>Système C</u> (en pourcentage en poids par rapport à la composition A + B ci-dessus) | | | | | |
| 20 | • Peroxyde de dibenzoyl à 40%, commercialisé sous la dénomination "CADOX 40E" par la Société AKZO | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| | • Hydroperoxyde de cumène | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 25 | • Naphténate de cobalt | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | • N,N-diméthylpara-toluidine | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | Début de prise | Progressif | 15 mn | Progressif | Progressif | Progressif |
| | Fin de prise | 30 mn | 35 mn | 29 mn | 93 mn | 29 mn |
| 30 | TFT | 15h | 3h | 3h15mn | 4h | 3h45mn |
| | Dureté Shore A | | | | | |
| | à 15 secondes | 97,2 | 83,5 | 92 | 47,8 | 92,8 |
| | à 45 secondes | 97,2 | 75,8 | 92 | 36,3 | 92,8 |

REVENDEICATIONS

1 - Composition destinée à être utilisée comme liant dans la préparation de mortiers ou bétons de résines synthétiques ou comme primaire d'accrochage ou comme revêtement de finition, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

(A) un système de monomères comprenant :

(a1) 50 à 90 parties en poids d'un ester dicyclopentényloxyalkylique de formule (I) :



dans laquelle :

- R représente H ou CH₃ ;
 - 15 - n valant 1 ou 2 ; et
 - R¹ représente un groupe alkylène en C₂-C₆ ;
- (a2) 0 à 25 parties en poids d'au moins un (méth)acrylate lourd donnant un homopolymère dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température de transition vitreuse d'un homopolymère de l'ester (a1) ;
- 20 (a3) 0 à 25 parties en poids d'au moins un (méth)acrylate lourd donnant un homopolymère dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température de transition vitreuse d'un homopolymère de l'ester (a1) ;
- 25 (a4) 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère présentant au moins deux insaturations (méth)acryliques ; et

30 (B) 5 à 30 parties en poids d'au moins un (poly)allyl glycidyl éther ; et

(C) un système d'amorçage choisi parmi les systèmes (C1) à (C4) suivants :

- (C1) 0,1 à 3 parties en poids d'au moins un peroxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C_3-C_{18} , et 0,1 à 2 parties en poids d'au moins une amine aromatique ;
- 5 (C2) 0,1 à 3 parties en poids d'au moins un hydroperoxyde organique dérivé d'un composé hydrocarboné en C_3-C_{18} , et 0,0005 à 2 parties en poids d'au moins un sel métallique polyvalent ;
- (C3) un mélange de (C1) et de 0,0005 à 2 parties en poids
10 d'au moins un sel métallique polyvalent ; et
- (C4) un mélange de (C1) et (C2),

toutes les quantités étant données pour 100 parties en poids de (A) + (B).

2 - Composition selon la revendication 1,
15 caractérisée par le fait que l'ester dicyclopentényloxy-alkylique (a1) est le méthacrylate de dicyclopentényloxy-éthyle.

3 - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les (méth)acrylates
20 lourds (a2) sont choisis parmi le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobornyle et le méthacrylate de tertibutyl-cyclohexyle.

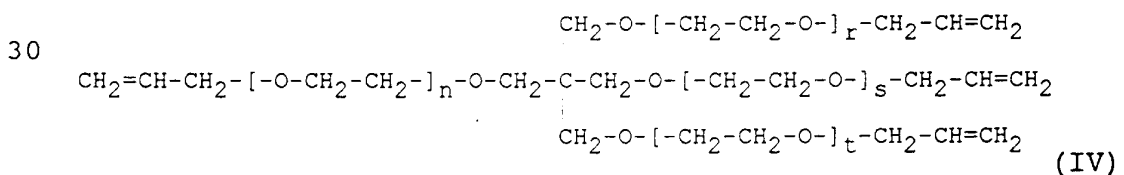
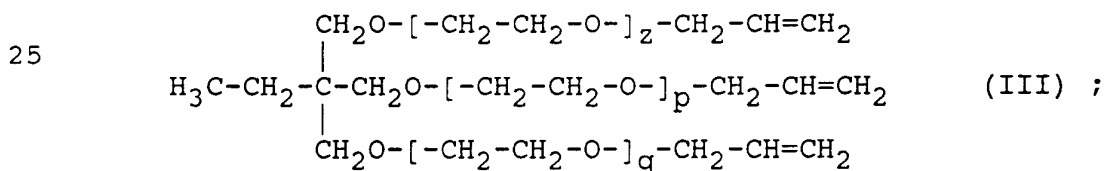
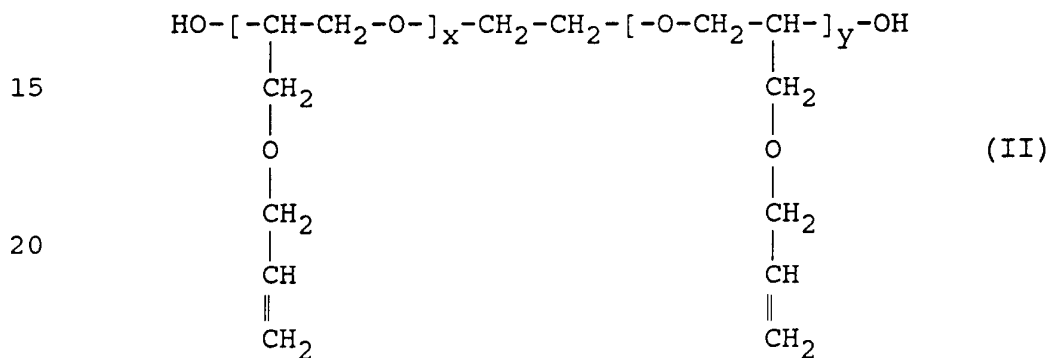
4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les (méth)acrylates lourds
25 (a3) sont choisis parmi le méthacrylate d'éthyltriglycol, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de nonyle, l'acrylate de nonyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle, notamment les (méth)acrylates possédant une chaîne alkyle,
30 linéaire ou ramifiée, ayant 12 ou plus de 12 atomes de carbone.

5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les monomères (a4) sont
35 choisis parmi le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le diméthacrylate de bisphénol A, le diméthacrylate de butanediol, le

diméthacrylate d'hexanediol, le diméthacrylate de tripropylène glycol et le diméthacrylate de bisphénol A diglycidyléther.

6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les (poly)allyl glycidyl éthers (B) sont choisis parmi ceux présentant des tensions de vapeur suffisamment faibles pour que la composition résultante soit sensiblement sans odeur.

7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les (poly)allyl glycidyl éthers (B) sont choisis parmi ceux représentés par les formules suivantes (II), (III) et (IV) :



35 dans lesquelles x, y, z, p, q, r, s et t représentent chacun un entier de 2 à 10 inclus.

8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les peroxydes organiques entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C1), (C3) et (C4) sont choisis parmi le peroxyde de dibenzoyle,

le perbenzoate de tertiobutyle, le 2,2-bis-(tertiobutylperoxy)butane et le tertiobutylperoxyisopropylcarbonate.

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les hydroperoxydes entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C2) et (C4) sont choisis parmi l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de méthyléthylcétone et le diméthyl-2,5-bis-hydroperoxyde-2,5-hexane.

10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les amines aromatiques entrant dans la formulation des systèmes d'amorçage (C1), (C3) et (C4) sont choisies parmi la N,N-diméthylaniline, la N,N-diméthylparatoluidine et le para-N,N-diméthylamino-benzaldéhyde.

15 11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les sels métalliques polyvalents entrant dans les formulations des systèmes d'amorçage (C2), (C3) et (C4) sont des sels d'acides carboxyliques lourds en C₄-C₃₀, notamment les naphtésates et octoates de cobalt II, de potassium, de calcium, de zirconium, de nickel ou de manganèse, et leurs mélanges.

20 12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un système à deux composants devant être mélangés au moment de l'emploi.

30 13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'un des composants est constitué par le système de monomères (A) et par le (ou les) amine(s) tertiaire(s) et/ou le (ou les) sel(s) métallique(s) du système d'amorçage (C), et l'autre composant, par le (ou les) (poly)allyl glycidyl éther(s) (B) et par le (ou les) peroxyde(s) et/ou le (ou les) hydroperoxyde(s) du système d'amorçage (C).

35 14 - Composition de béton ou mortier de résine synthétique, comprenant des charges minérales inertes et un liant, caractérisée par le fait que le liant a la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13.

15 - Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend, pour 100 parties en poids :

- 10 à 25 parties du liant ; et
- 5 - 90 à 75 parties des charges.

16 - Composition selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisée par le fait que les charges ont une granulométrie comprise entre 100 μm et 9,5 mm, et sont notamment choisies parmi le sable, le gravier, la silice, le
10 carbonate de calcium et le ciment Portland.

17 - Béton ou mortier de résine auto-lissant obtenu à partir de la composition telle que définie à l'une des revendications 14 à 16.

18 - Composition de primaire d'accrochage, caractérisée par le fait qu'elle comprend la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13.

19 - Composition de revêtement de finition, destinée à être appliquée notamment sur les bétons ou matériaux poreux, caractérisée par le fait qu'elle comprend
20 la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, le cas échéant en mélange avec au moins un pigment minéral ou organique.

20 - Revêtement de sol, appliqué notamment sur un sol de béton hydraulique, caractérisé par le fait qu'il
25 comprend la succession des trois couches suivantes :

- une première couche d'accrochage, obtenue à partir de la composition de primaire telle que définie à la revendication 18, appliquée en une épaisseur d'environ 0,1 à 0,5 mm ;
- 30 - une deuxième couche de béton de résine synthétique, obtenue à partir de la composition de béton telle que définie à l'une des revendications 14 à 16, appliquée en une épaisseur d'environ 1 à 50 mm ; et
- une troisième couche de finition, obtenue à partir de
35 la composition de revêtement telle que définie à la revendication 19, appliquée en une épaisseur d'environ 0,2 à 0,5 mm.

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X | US-A-5 098 973 (S.KOZUKA ET AL) * colonne 2, ligne 11 - colonne 8, ligne 55 * | 1-20 |
| A | EP-A-0 419 657 (HITACHI CHEMICAL) * page 2, ligne 40 - page 5, ligne 20 * | 1-20 |
| D,A | EP-A-0 047 120 (ROHM & HAAS) * page 5, ligne 10 - page 16, ligne 18 * | 1-20 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) |
| | | C08F C04B C08L C08K |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 22 Janvier 1996 | | Schmidt, H |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C.13)