



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/07/15
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/01/27
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/01/03
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2010/004315
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/009560
 (30) Priorité/Priority: 2009/07/23 (FR09/03667)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 2/24* (2006.01),
C08F 265/04 (2006.01), *C09D 151/00* (2006.01)
 (71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR
 (72) Inventeurs/Inventors:
BETREMIEUX, ISABELLE, FR;
BOONE, ALAIN, FR;
LOZE, JEAN-YVES, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE AUTORETICULABLE, A BASE DE PARTICULES DE POLYMERE STRUCTUREES EN COEUR DUR ET ECORCE MOLLE ET COMPOSITIONS DE REVETEMENTS OU DE TRAITEMENT

(54) Title: AQUEOUS SELF-CROSSLINKABLE POLYMER DISPERSION MADE FROM HARD-CORE, SOFT-SHELL STRUCTURED POLYMER PARTICLES, AND COATING OR TREATMENT COMPOSITIONS

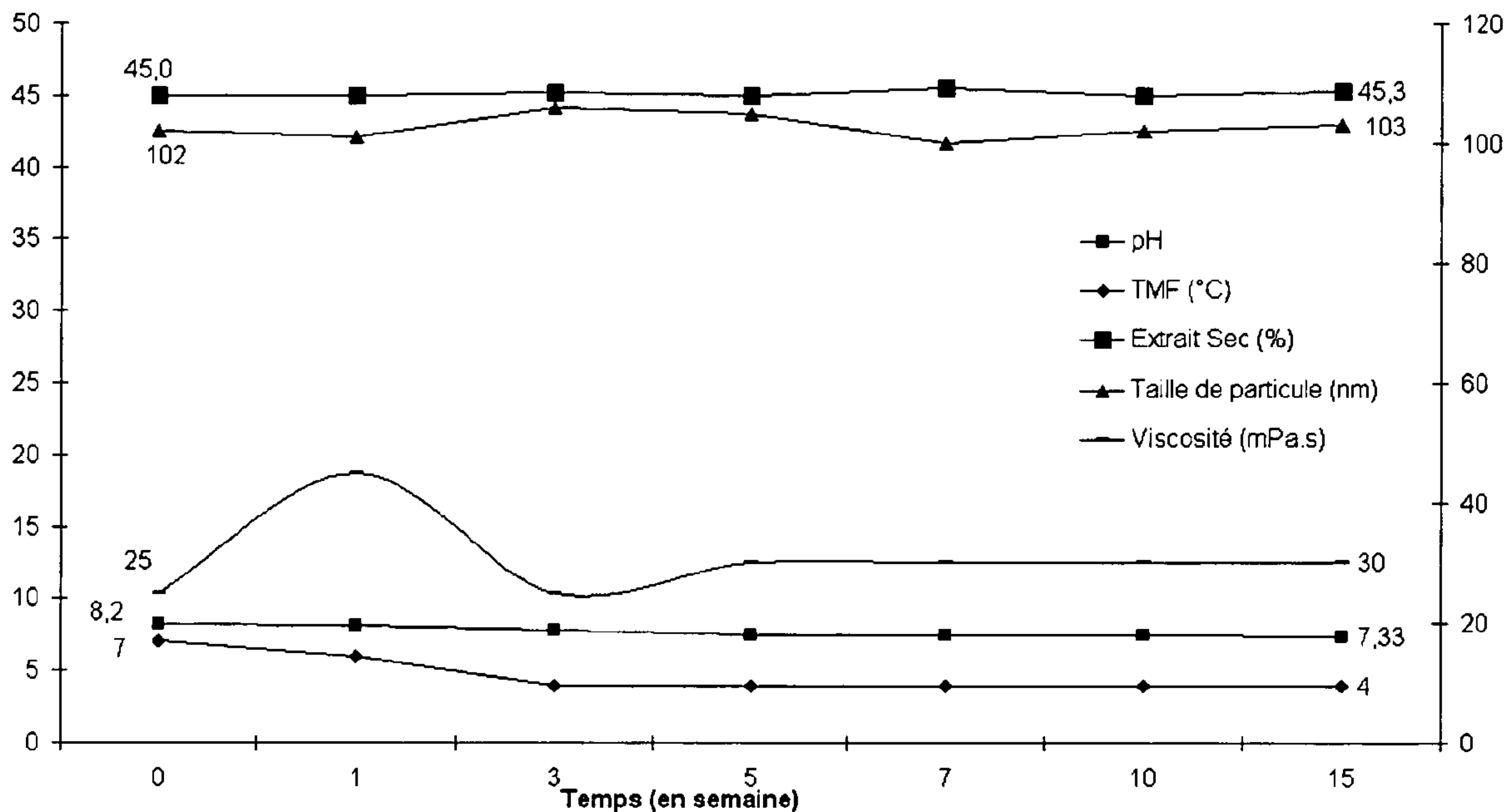


Fig. 1 : Stabilité de la dispersion obtenue selon l'exemple 1 (étuve/50°C)

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère, qui comprend des particules structurées en cœur/écorce dur/mou, avec la phase polymère du cœur P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 de 60 à 120°C, la phase polymère

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

de l'écorce P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 de -20 à 40°C, la température minimale de filmification TMF de 0 à 50°C, avec la phase P1 représentant 15 à 60%, en poids par rapport au poids total de P1+P2, la phase P1 comprenant au moins un monomère M1 ayant au moins deux insaturations éthyléniques copolymérisables et au moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction d'acide et/ou anhydride carboxylique, la phase P2 représentant 40 à 85%, en poids du total de P1+P2 et avec ladite phase P2 comprenant : au moins un monomère M3 sélectionné parmi les monomères portant en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, au moins un groupement sélectionné parmi acétoacétoxy, diacétone, méthylol, ou alkoxy silane. L'invention concerne également des compositions de revêtements de protection et/ou de décoration parmi les peintures, vernis, lasures, encres ou adhésifs et des compositions de traitement de fibres.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
27 janvier 2011 (27.01.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/009560 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08F 2/24 (2006.01) C09D 151/00 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)(74) Mandataire : KILLIS, Andréas; CRAY VALLEY S.A.,
Service Propriété Industrielle, BP 22, 60550 Verneuil en
Halatte (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/004315(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(22) Date de dépôt international :
15 juillet 2010 (15.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

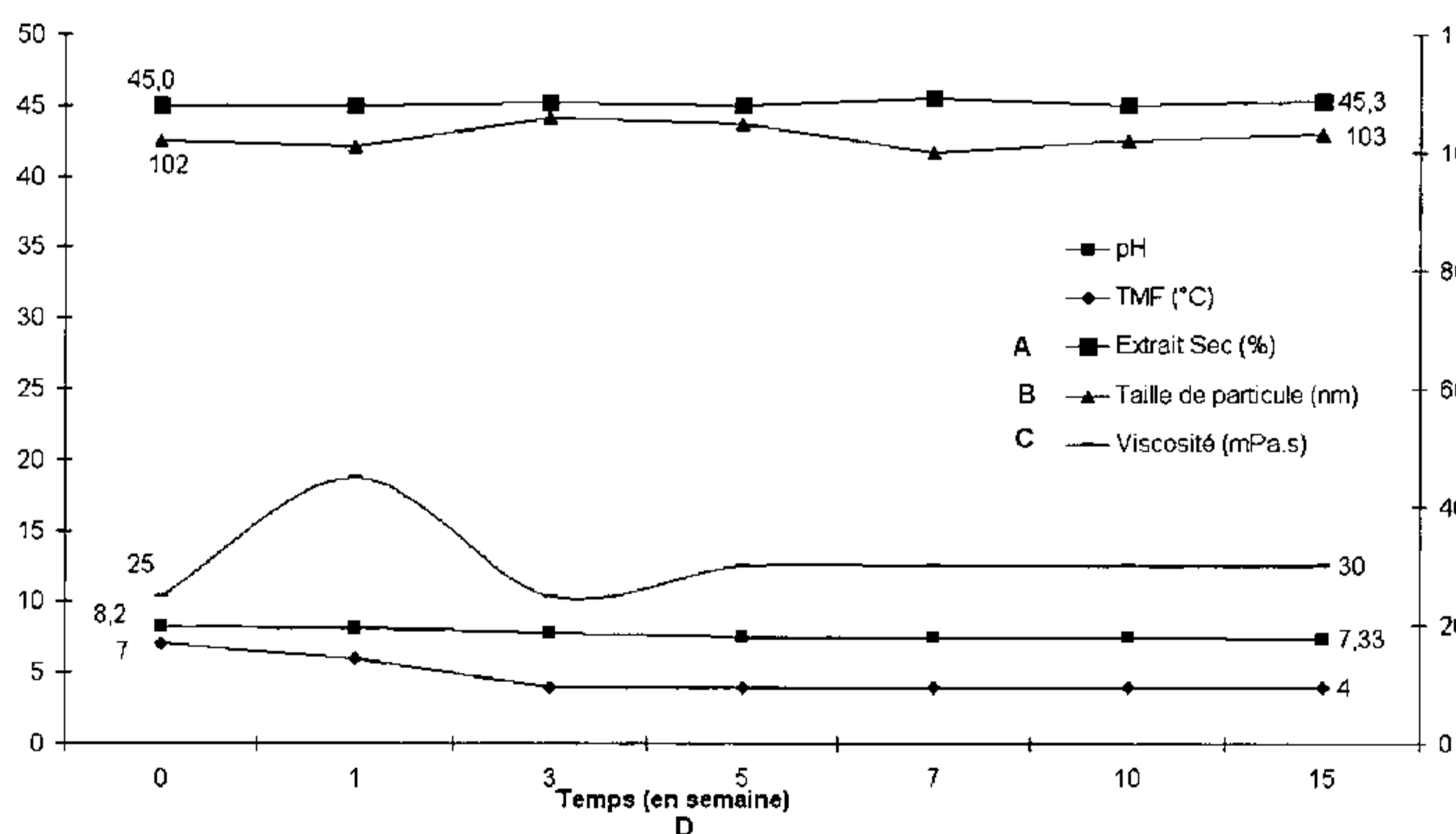
(30) Données relatives à la priorité :
09/03667 23 juillet 2009 (23.07.2009) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CRAY
VALLEY S.A. [FR/FR]; 16-32 rue Henri Regnault, La
Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BETREMIEUX, Isabelle [FR/FR]; 36, avenue de la
Gare, F-60580 Coye La Forêt (FR). BOONE, Alain [FR/
FR]; 13, rue des Sablons, F-60140 Verderonne (FR).
LOZE, Jean-Yves [FR/FR]; 10, rue Gallois, F-60700
Pontpoint (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : AQUEOUS SELF-CROSSLINKABLE POLYMER DISPERSION MADE FROM HARD-CORE, SOFT-SHELL
STRUCTURED POLYMER PARTICLES, AND COATING OR TREATMENT COMPOSITIONS(54) Titre : DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE AUTORETICULABLE, A BASE DE PARTICULES DE POLYMERE
STRUCTUREES EN COEUR DUR ET ECORCE MOLLE ET COMPOSITIONS DE REVETEMENTS OU DE TRAITEMENTFig. 1 : Stabilité de la dispersion obtenue selon l'exemple 1 (étuve/50°C)
E

A Solids
B Particle size
C Viscosity
D Time (in weeks)
E Stability of the dispersion obtained according to example 1 (stove/50°C)

(57) Abstract : The present invention relates to an aqueous polymer dispersion, which includes hard-core, soft-shell structured particles, with the polymer phase of the core P1 having a glass-transition temperature Tg1 of 60 to 120°C, the polymer phase of the shell P2 having a glass-transition temperature Tg2 of -20 to 40°C, the minimum film-formation temperature TMF being 0 to 50°C, with the phase P1 being 15 to 60% of the total weight of P1+P2, the phase P1 including at least one monomer M1 having at least two copolymerisable ethylene unsaturations and at least one ethylene unsaturated monomer M2 having at least one carboxylic anhydride and/or acid function, the phase P2 being 40 to 85% of the total weight of P1+P2, with said phase P2 including: at least one monomer M3 selected among the monomers having, in addition to the polymerisable ethylene unsaturation, at least one group selected among acetoacetoxy, diacetone, methylol or alkoxy silane. The invention also relates to protective and/or decorative coating compositions such as paints, varnishes, surface coatings, inks or adhesives and fibre-treatment compositions.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/009560 A1

WO 2011/009560 A1 

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

La présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère, qui comprend des particules structurées en cœur/écorce dur/mou, avec la phase polymère du cœur P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 de 60 à 120°C, la phase polymère de l'écorce P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 de -20 à 40°C, la température minimale de filmification TMF de 0 à 50°C, avec la phase P1 représentant 15 à 60%, en poids par rapport au poids total de P1+P2, la phase P1 comprenant au moins un monomère M1 ayant au moins deux insaturations éthyléniques copolymérisables et au moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction d'acide et/ou anhydride carboxylique, la phase P2 représentant 40 à 85%, en poids du total de P1+P2 et avec ladite phase P2 comprenant : au moins un monomère M3 sélectionné parmi les monomères portant en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, au moins un groupement sélectionné parmi acétoacétoxy, diacétone, méthylol, ou alkoxy silane. L'invention concerne également des compositions de revêtements de protection et/ou de décoration parmi les peintures, vernis, lasures, encres ou adhésifs et des compositions de traitement de fibres.

DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE AUTORETICULABLE, A BASE DE PARTICULES DE POLYMERE STRUCTUREES EN COEUR DUR ET ECORCE MOLLE ET COMPOSITIONS DE REVETEMENTS OU DE TRAITEMENT

La présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère spécifique, une dispersion de polymère comprenant ladite dispersion en mélange avec au moins une dispersion d'alkyde et leurs utilisations dans les compositions de revêtements ou de traitement.

EP 1 3043 43 B1 décrit une dispersion aqueuse de polymère contenant 10 à 70% en poids d'un premier polymère de Tg comprise entre -30°C et 100°C et 30 à 90% en poids d'un second polymère de Tg comprise entre -10°C et 18°C. Selon ce document, les dispersions décrites ont à la fois une bonne formation de film à basse température et une certaine dureté. La composition de monomères du premier polymère contient un monomère multi-éthylénique et celle du deuxième polymère contient un monomère (réticulant) choisi parmi ceux portant des groupes acétoacétoxy et des groupes cyanoacétoxy. Ce document concerne l'amélioration de la résistance à la salissure des peintures en rendant la particule un peu plus dure grâce à des inclusions de polymère de plus haute Tg dans le polymère mou. Cependant, l'amélioration de la résistance au blocking de la peinture reste assez faible en particulier dans les cas exemplifiés où la Tg de la partie dure est faible en restant inférieure à 13°C.

WO 2005/049184A2 décrit une dispersion aqueuse de polymère obtenue par un procédé multi-étapes. La première étape correspond à la synthèse d'un polymère ayant une Tg supérieure ou égale à 50°C, lequel polymère contient dans sa composition de monomères, un monomère à groupement d'acide faible, un monomère à groupement d'acide fort et un monomère à groupement cétone. La deuxième étape correspond à la synthèse d'un polymère ayant une Tg entre -30°C et 10°C lequel polymère contient dans sa composition monomère, un monomère à groupement d'acide faible, un monomère à groupement d'acide fort et un monomère à groupement cétone. Selon cette description, ces dispersions ont une MFT inférieure à 30°C, une bonne formation de film, une bonne résistance à haute température, un brillant élevé et une bonne résistance à l'eau et aux produits chimiques. Le fait que ces deux compositions polymères contiennent de forts taux de monomères hydrophiles tels qu'acides carboxyliques, phosphates et diacétonacrylamide et le fait qu'elles soient de plus polymérisées à pH élevé, est un inconvénient par rapport au contrôle de la

structure des particules et des performances d'application. En effet, ce type de composition et ce type de procédé ne permettent pas une différenciation nette de l'hydrophilie de la partie dure par rapport à celle de la partie molle, conduisant ainsi à une structure aléatoire des particules polymères. Le risque de ce type de morphologie de particules est de conduire à une formation de film hétérogène et incontrôlée et donc à certains défauts tels qu'une mauvaise reproductibilité des propriétés d'élongation du film de peinture ou une rugosité assez élevée du film de vernis.

Il y a donc besoin, par rapport à cet état de l'art, de nouvelles dispersions qui filmifient facilement sans agent de coalescence conduisant à l'obtention de films homogènes avec TMF obtenue bien maîtrisée et représentative de la structure spécifique de la particule de polymère en cœur dur/écorce molle, dispersions qui sont également stables, à la fois lors de la polymérisation et lors d'un stockage prolongé avant utilisation, pas d'évolution sur plus de 3 mois de stockage à 50°C, avec une bonne reproductibilité des caractéristiques. De plus, ces nouvelles dispersions sont autoréticulables et se comportent comme des compositions réticulables monocomposantes, type 1K, lors de la filmification et le départ de l'eau, en donnant des films transparents (homogènes) et sans défauts en termes de structure et de performances et permettant ainsi l'obtention de revêtements ayant un brillant élevé, une bonne résistance chimique, une bonne adhésion humide, une bonne flexibilité et également une excellente résistance au blocking (bonne même à température plus élevée), et une dureté élevée. Encore plus particulièrement, il y a besoin de dispersions aqueuses de polymère ayant une bonne compatibilité avec des polymères spécifiques et plus particulièrement avec les alkydes. Ces dispersions particulières en mélange avec les dispersions d'alkydes permettent ainsi l'amélioration supplémentaire du brillant, de la résistance à l'eau, de la dureté, de la vitesse de séchage avec obtention d'une résistance suffisante au blocking très rapidement après filmification.

Plus particulièrement, l'objectif de l'invention est l'obtention par un procédé spécifique d'une dispersion ayant des particules structurées en cœur dur / écorce molle avec une telle structure bien maîtrisée et reproductible en termes de structure et de performances, ce qui signifie que les phases dures et molles sont organisées selon une géométrie parfaitement reproductible de cœur et d'écorce. Cette structure, parce qu'elle est réellement obtenue, permet d'avoir des particules structurées qui forment des films parfaits même avec très peu

d'agent de coalescence grâce à l'écorce molle qui recouvre totalement le cœur dur. L'excellente formation de film (reproductible et homogène) permet ainsi l'obtention de propriétés particulières de brillant, de résistance chimique, d'adhésion et de flexibilité. D'autre part, la structure maîtrisée du cœur dur apporte de manière reproductible les propriétés de dureté et de résistance au blocking. Cette structure parfaitement maîtrisée amène donc un compromis de propriétés à un niveau tout à fait exceptionnel et inégalé jusqu'à présent car le cœur et l'écorce de la particule sont maîtrisés par le contrôle des compositions spécifiques et d'un procédé spécifique utilisé. Etant donné que l'objectif était de contrôler la structure cœur dur / écorce molle, le procédé qui a été choisi est un procédé direct, avec obtention du cœur de la particule avant l'écorce, dans l'ordre d'addition des compositions correspondantes, permettant ainsi d'obtenir la structure grâce à la synthèse et la cinétique et non pas grâce à un équilibre thermodynamique (diffusion inverse d'une phase dans l'autre par affinité chimique). Dans ce dernier cas, souvent choisie pour des raisons de facilité, la structure finale repose sur un équilibre thermodynamique, la cinétique d'obtention de l'équilibre ainsi que la nature de l'équilibre sont difficilement maîtrisables et reproductibles. Dans un tel cas, ceci conduit à des latex dont les propriétés varient, en particulier, la formation de film et donc toutes les autres propriétés citées au préalable et qui sont directement liées à la formation de film. Par conséquent, une façon très simple de vérifier que la particule est bien maîtrisée en structure visée et stable, est de mesurer la température minimale de formation de film. Ainsi, dans le cas de la présente invention, du fait de l'excellente maîtrise de la structure, la TMF est prévisible, reproductible et stable. La dispersion telle que définie selon la présente invention permet donc de donner d'abord satisfaction à ces exigences générales et ensuite, certains modes plus particuliers de l'invention, satisfont en plus à des exigences techniques plus particulières plus spécifiquement visées par ces modes préférés de l'invention.

Ainsi, le 1^{er} premier objet de la présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère, structurée en ce qui concerne la structure des particules formées de polymère en structure cœur/écorce, avec ledit cœur étant dur et ladite écorce étant molle, avec une composition spécifique et des caractéristiques spécifiques pour chaque polymère correspondant au cœur P1 et à l'écorce P2. Un procédé spécifique de préparation de ladite dispersion aqueuse fait aussi partie des objets de la présente invention.

Un deuxième objet de la dispersion aqueuse plus spécifique de la présente invention est une dispersion aqueuse de polymère, laquelle comprend au moins une dispersion telle que définie en premier objet de la présente invention et en plus au moins une deuxième dispersion de polymère non structurée, ledit polymère étant sélectionné parmi plusieurs polymères réactifs ou non réactifs et plus particulièrement parmi les polyesters, plus particulièrement les polyesters insaturés et, encore plus préférentiellement les alkydes, les polyamides, les polyuréthanes.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement ou de traitement comprenant au moins une dispersion de l'invention telle que définie selon le premier ou le deuxième objet défini ci-dessus. Il concerne en particulier des compositions de revêtements de protection et/ou de décoration parmi les peintures, vernis, lasures, encres ou adhésifs et des compositions de traitement de fibres.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de dispersions définies selon la présente invention dans les revêtements, plus particulièrement les revêtements de protection et/ou de décoration ou le traitement de fibres.

Les derniers objets de l'invention concernent respectivement un substrat revêtu à partir d'une composition de revêtement selon l'invention et une fibre traitée par une composition de traitement, les deux compositions comprenant respectivement au moins une dispersion telle que définie selon l'invention.

Donc, le premier objet de la présente invention est une dispersion aqueuse de polymère comprenant des particules structurées en cœur/écorce dur/mou, avec les caractéristiques spécifiques suivantes :

- 25 - la phase polymère du cœur P1 a une température de transition vitreuse Tg1 de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C, et
- la phase polymère de l'écorce P2 a une température de transition vitreuse Tg2 de -20 à 40°C, de préférence de -15 à 30°C, et que ladite dispersion présente une température minimum de filmification TMF de 0 à 50°C, de préférence de 0 à 40°C,
- 30 - la phase P1 représente 15 à 60%, de préférence de 20 à 60% et plus préférentiellement de 20 à 55% en poids par rapport au poids total de monomères de ladite dispersion (c'est à dire poids total de P1+P2), et
- la phase P1 comprend au moins un monomère M1 possédant au moins
- 35 deux insaturations éthyléniques copolymérisables, plus particulièrement

ayant une fonction d'agent réticulant, et au moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction d'acide et/ou anhydride carboxylique,

- 5 - la phase P2 représente 40 à 85%, de préférence de 40 à 80% et plus préférentiellement de 45 à 80% en poids du total des monomères de ladite dispersion, et

ladite phase P2 comprend :

- 10 - au moins un monomère M3 sélectionné parmi les monomères portant en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, au moins un groupement sélectionné parmi acétoacétoxy, tel que porté par l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM), diacétone tel que porté par la diacétone acrylamide (DAAM), méthylol tel que porté par la N-méthylolacrylamide (NMA), ou alcoxysilane tel que porté par les (méth)acrylates d'alkoxysilanes, avec
15 comme monomères M3 préférés la DAAM, le NMA, l'AAEM et les (méth)acrylates d'alkoxysilane. Dans le cas où le monomère M3 est porteur de groupement acétoacétoxy, l'addition en post polymérisation d'un composant hydrosoluble ou hydrodispersible porteur d'au moins deux fonctions de type amine ou hydrazide peut être utilisé et de façon
20 similaire dans le cas où le monomère M3 est porteur de groupement diacétone, un composant hydrosoluble ou hydrodispersible en C4, C6 ou C8 peut être utilisé, lequel composant est porteur d'au moins deux fonctions hydrazides tel que l'acide adipique bishydrazide, afin de pouvoir faire réticuler la dispersion lors de la filmification par élimination de l'eau.

De préférence, ladite phase P2 comprend également au moins un agent de
25 transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophiles ou portant un groupement ionique.

En fait, lesdits groupements acétoxy, diacétone, méthylol, alcoxysilane desdits monomères M3 procurent à ladite dispersion de l'invention un caractère de dispersion autoréticulable se comportant comme un système 1K
30 (autoréticulable monocomposant), en post-polymérisation, lors de l'étape de filmification-séchage, l'autoréticulation étant favorisée par le départ de l'eau et de l'agent neutralisant lors dudit séchage en cours de filmification.

Plus particulièrement, ladite phase P1 de polymère est constituée d'une phase polymère de semence P0 et d'une phase polymère P'1 complémentaire,
35 signifiant complémentaire à P0 pour donner P1, avec la composition de ladite

phase P0 étant exempte desdits monomères M1 et M2 et sur le reste (hormis M1 et M2) les compositions de P0 et P'1 pouvant être identiques ou différentes.

De préférence, ladite phase P2 comprend au moins un deuxième agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophobes, avec le rapport en poids
5 d'agent hydrophile sur agent hydrophobe étant supérieur à 1 et de préférence supérieur à 1,5. Le taux global en poids desdits premier et deuxième agent de transfert représente de 0,02 à 2% et de préférence de 0,05 à 1,5% par rapport au poids total de monomères de ladite dispersion (poids total des phases P1+P2). Par rapport à P2, ce % en poids varie de 0,02 à 5% et de préférence de 0,05 à 4%.

10 Plus préférentiellement, quand le taux en poids de P1 dépasse 35%, de préférence 30%, dans ce cas ledit Tg1 reste inférieur à 75°C.

Lesdits Tg1 et Tg2, tels que définis dans la présente invention, sont déterminés par calcul selon la relation de Fox et dans ce calcul est prise en compte la présence potentielle de plastifiant ou de tout composé, y compris de
15 monomères résiduels pouvant jouer un tel rôle et affecter ainsi la Tg du polymère.

La différence entre lesdits Tg1 et Tg2 ainsi calculés varie de préférence de 20 à 140°C et de préférence de 30 à 115°C.

Le monomère M1 de la phase P1 peut être choisi parmi les monomères
20 esters allyliques monofonctionnels ou multifonctionnels dérivés d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques α,β -insaturés (tels que (méth)acrylate d'allyle, maléate de monoallyl ou de diallyle, tetrahydrophthalate de monoallyle ou de diallyle) ou esters allyliques multifonctionnels d'acides di- ou polycarboxyliques saturés (tels que phtalate de diallyle, trimésitate de triallyle), ou autres
25 monomères polyallyliques (tel que triallyl cyanurate), les esters (méth)acryliques multifonctionnels de fonctionnalité d'au moins 2 tels que les di(méth)acrylates de polyalkylène glycol (tels que di(méth)acrylate d'éthylène glycol, di(méth)acrylate de tripropylène glycol, di(méth)acrylate de diéthylène glycol), les di(méth)acrylates d'alkylène diols ou polyols, de préférence avec alkylène allant de C2 à C8 (tels
30 que di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, di(méth)acrylate de 1,3-butylène glycol, di(méth)acrylate de 1,4-butanediol, di(méth)acrylate de néopentyl glycol, tri(méth)acrylate de triméthylol propane), et les polyvinylbenzènes (tels que le divinylbenzènes, divinyltoluènes, divinylnaphtalènes, trivinylbenzène). Les préférés sont les (méth)acrylate d'allyle, butanediol di(méth)acrylate, hexanediol
35 di(méth)acrylate.

Le monomère M2 de la phase P1 peut être choisi parmi les acides : (méth)acrylique fumarique, maléique, itaconique, vinylbenzoïque, crotonique ou isocrotonique et/ou leurs anhydrides et de préférence l'acide méthacrylique (AMA) et/ou acide acrylique (AA). L'AA et l'AMA sont les plus préférés.

5 Plus particulièrement, lesdits monomères M1 et M2 de la phase P1 représentent un taux global en poids allant de 0,5 à 10% et de préférence de 1 à 8% du poids total de la phase P1, avec ledit monomère M2 représentant de 0,1 à 5% et de préférence de 0,2 à 4% en poids de ladite phase P1.

10 Dans la dispersion selon l'invention, la phase P2 également, comme P1, comprend au moins un monomère M2 tel que défini ci-dessus, avec des taux respectifs de M2 dans les phases P1 et P2 tels que le rapport du taux de M2 dans P1 sur celui dans P2 varie de 1/1 à 1/10 et de préférence de 1/2 à 1/8.

15 Ledit monomère M3 peut être présent dans ladite phase P2 à un taux en poids allant de 1 à 25%, de préférence de 1 à 15% exprimé par rapport au poids total de P1+P2, plus particulièrement avec un % exprimé vs P2 allant de 1 à 60% de préférence de 1,5 à 40%.

20 Selon un mode plus préféré de la présente invention, ledit monomère M3 porte un groupement diacétone et ladite dispersion comprend en plus sous forme dispersée de l'acide adipique bishydrazide qui est additionné à la dispersion à la fin de la polymérisation de P1 et P2, avant ou après l'ajout de l'agent neutralisant.

25 Selon un mode plus préféré de la présente invention, ledit monomère M3 porte un groupement acétoacétoxy, lequel est quantitativement converti sous forme bloquée de groupement ène-amine, et ceci à la fin de la polymérisation de P1 et P2.

30 Selon un mode plus préféré de la présente invention, ledit monomère M3 porte un groupement acétoacétoxy, lequel est quantitativement converti sous forme bloquée de groupement ène-amine, et ceci in situ lors de la polymérisation correspondant à (l'obtention de) la phase P2, ladite phase P2 étant dans un tel cas, exempté de tout monomère M2 tel que défini ci-dessus.

35 Encore selon un mode plus particulier, ladite phase P1 peut comprendre également (en plus de P2), au moins un monomère M3 portant un groupement acétoacétoxy. Encore plus particulièrement dans ce cas, ledit groupement acétoacétoxy de la phase P1 peut être converti quantitativement sous forme bloquée ène-amine, et ceci lors de la polymérisation correspondant à (l'obtention

de) la phase P2. En fait, la conversion en ène-amine dans la phase P1 est obtenue, dans ce cas après la polymérisation correspondant à l'obtention de la phase P1.

Dans la dispersion de l'invention, ladite phase P2 peut comprendre en plus des monomères M2 et/ou M3, au moins un autre (c'est à dire différent) monomère M4, porteur, en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, d'au moins un groupement fonctionnel sélectionné parmi : hydroxy tel que porté par les hydroxyalkyl (méth)acrylates avec alkyl de C2 à C4 (comme le HEMA, HPMA), amine tel que porté par les aminoalkyl (méth)acrylates ou aminoalkyl (méth)acrylamides, par exemple le MADAME (méthacrylate de diméthyl amino éthyle) ou le MATBAE (méthacrylate de t-butyl aminoéthyle), oxirane tel que porté par le (méth)acrylate de glycidyle (comme le MAGLY), phosphates, phosphonates ou phosphinates tels que portés par les phosphates ou phosphonates ou phosphinates d'hydroxyl alkyl (méth)acrylates et d'hydroxy alkyl éthoxylé et/ou propoxylé (méth)acrylate, amide tel que le (méth)acrylamide, sulfate et sulfonate tels que portés par les (méth)acrylate d'hydroxy alkylsulfonates (comme le méthacrylate d'hydroxy éthyl sulfonate) ou les (méth)acrylamide d'hydroxyalkyl sulfonates (comme l'acrylamide propane sulfonique acide) et leurs sels ou imide tel que le maléimide ou aziridine tel que porté par le méthacrylate de 1-(2-hydroxyéthyl), aziridine ou oxazoline ou imidazole tel que porté par le méthacrylate de 2-éthyl2-oxo-imidazolidin-1 yl, sous condition que le choix des monomères M4 soit réalisé de manière à éviter une réaction ou une interaction ionique pendant la synthèse qui rendrait celle-ci impossible entre les différents groupements de monomères M4 ou entre les groupements des monomères M4 et les groupements des autres monomères.

Ladite phase P2 peut comprendre en plus de ces monomères (M2 et/ou M3 et/ou M4), au moins un autre (c'est à dire différent) monomère M5, sélectionné parmi au moins une huile (esters de glycérol) d'acides gras insaturé en C10 à C36 (y compris dimères) et/ou au moins un ester méthylique correspondant à ces acides gras, de préférence au moins une huile de lin et/ou au moins un ester méthylique d'acide linoléique et/ou linoléique.

Selon un mode préféré de l'invention, ladite phase P2 de la dispersion de la présente invention comprend à la fois le monomère M3 et le monomère M5 tels que définis ci-dessus.

Concernant la structure en monomères (ou composition en monomères) des phases P1 et P2, elles peuvent être soit à base de monomères purement acryliques et donc de structure pure acrylique (« acrylique » signifiant ici à la fois acrylique et/ou méthacrylique), ou bien à base d'une structure mixte pouvant
5 comprendre dans une de deux phases (P1 ou P2) ou dans les deux phases des monomères vinyl aromatiques, plus particulièrement le styrène et/ou ses dérivés comme les vinyl toluènes ou bien le vinyl benzène ou et de préférence le styrène et/ou vinyl toluènes. Plus particulièrement, P1 et/ou P2 peut comprendre de tels monomères vinyl aromatiques. Selon une autre variante, la phase P1 seule est
10 purement acrylique et selon une autre variante la phase P2 seule est purement acrylique et selon une troisième variante les deux phases P1 et P2 sont purement acryliques et donc en conséquence ladite dispersion l'est (purement acrylique) aussi.

Selon une autre variante de la dispersion de la présente invention, la
15 phase P2 comprend des monomères vinyl aromatiques et la phase P1 est purement acrylique et selon une autre variante la phase P2 est purement acrylique et la phase P1 comprend des monomères vinyl aromatiques tels que définis ci-dessus. Les variantes les plus préférées de la dispersion de l'invention correspondent à : une phase P1 comprenant des monomères vinyl aromatiques
20 avec une phase P2 étant purement acrylique, la dispersion étant dans ce cas de type styrène-acrylique et une dispersion qui (P1 et P2) est purement acrylique.

Ladite phase P1 peut comprendre et, de préférence comprend, une phase de semence P0, exempte de monomères M1 et M2 tels que définis ci-dessus, avec ladite phase P0 représentant en poids de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du
25 poids de ladite phase P1. Plus particulièrement, la phase P1 est obtenue avant ladite phase P2, laquelle phase P2 est obtenue par polymérisation des monomères correspondants de cette phase polymère, à une température inférieure ou égale et de préférence inférieure à Tg1 telle que définie ci-dessus. Encore plus préférentiellement, on se situe à une température (de polymérisation
30 de P2) d'au moins 5 degrés inférieure à Tg1.

La dispersion de l'invention, telle que décrite précédemment, peut être obtenue par polymérisation en émulsion, comprenant (c'est à dire en présence de) une semence P0, et avec les caractéristiques supplémentaires particulières suivantes :

- ladite semence P0 comprend de 0,1 à 1,5% et de préférence de 0,3 à 1,2% en poids exprimé par rapport au poids total P1+P2, d'au moins un tensioactif anionique
- la phase P1 comprend 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% en poids du poids total P1+P2, d'au moins un tensioactif anionique pouvant être le même ou différent que celui de la semence P0, avec en option la possibilité d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier avec le taux en poids de ces deux tensioactifs anioniques de P1 restant de 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% du poids total de P1+P2
- la phase P2 comprend 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids par rapport au poids total P1+P2, d'au moins deux tensioactifs :
 - a) le premier étant non ionique et choisi parmi les alcools gras alcoylés, de préférence alcools gras en C12 à C16 alcoylés, avec les unités alcoxy préférées étant des unités éthoxy et/ou propoxy et plus préférentiellement des unités éthoxy, le nombre desdites unités alcoxy étant de préférence de 3 à 50 et plus préférentiellement de 5 à 40 unités éthoxy
 - b) le deuxième étant anionique pouvant être identique ou différent de celui défini pour P0.

Le tensioactif anionique non spécifié peut être choisi parmi les sulfates ou sulfonates ou phosphates ou phosphonates d'alcools gras en C9 à C14, éventuellement alcoylés, avec comme unités alcoxy l'éthoxy et/ou le propoxy, l'éthoxy étant l'unité alcoxy plus préférée et avec un nombre préféré d'unités alcoxy allant de 2 à 30 de préférence de 2 à 10, ledit tensioactif anionique étant sélectionné de préférence parmi le dodécylbenzènesulfonate, le lauryl sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium éthoxylé, l'isotridécyl sulfate de sodium éthoxylé, le lauryl phosphate d'ammonium éthoxylé ou le sulfosuccinate.

Comme tensioactif non ionique, on peut choisir parmi les alcools gras alcoylés, de préférence alcools gras en C12 à C16 alcoylés, avec les unités alcoxy préférées étant des unités éthoxy et/ou propoxy et plus préférentiellement des unités éthoxy, le nombre desdites unités alcoxy étant de préférence de 3 à 50 et plus préférentiellement de 5 à 40 unités éthoxy.

Plus précisément, le procédé de préparation d'une dispersion, telle que définie selon l'invention, comprend au moins les 3 étapes suivantes :

- 5 i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation (partielle ou complète) d'une composition de semence P0 exempte de monomères M1 et M2 et avec des particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 30 nm, et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% par rapport au poids de ladite phase P1,
- 10 ii) une étape de polymérisation d'une composition de monomères P'1 comprenant lesdits monomères M1 et M2 et donnant la phase polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0, obtenu à l'étape i), ladite phase de polymère P1 du cœur de la particule, ladite composition de monomères P'1, hormis la présence des monomères M1 et M2, pouvant être identique ou différente de celle de la composition de semence P0,
- 15 iii) une étape de polymérisation d'une composition de monomères P2, donnant lieu à ladite phase P2.

Les amorceurs de l'étape d'ensemencement (i) représentent un taux en poids de 0,1 à 0,4% du poids total P1+P2.

En ce qui concerne les plages de températures utilisées dans ce procédé :

- l'étape i) comme l'étape ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
- l'étape de polymérisation iii) est réalisée à une température inférieure ou égale à Tg1 et de préférence inférieure à Tg1, et plus préférentiellement inférieure d'au moins 5 degrés par rapport à Tg1, ceci pour un procédé à pression atmosphérique.

20 Selon un mode préféré du procédé, l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition de monomères P'1 (et de préférence P1) est poursuivie jusqu'à un taux de conversion d'au moins 95%, avant addition de la composition de monomères P2.

30 Le deuxième objet de dispersion aqueuse plus spécifique selon l'invention est une dispersion aqueuse de polymère, qui comprend, en plus d' (au moins) une première dispersion aqueuse de polymère telle que définie ci-haut, au moins une autre, deuxième dispersion aqueuse de polymère (ou de résines dispersibles dans l'eau), de préférence à base de résines polyesters saturés et/ou insaturés et plus particulièrement de résines alkydes, encore plus particulièrement des résines alkydes modifiées, telles que modifiées acryliques, ou par le styrène ou par uréthane ou par amide ou par traitement oxydant, ou à base de copolymères acryliques, ou à base d'oligomères acryliques acrylés, ou à base de polyuréthanes, ou à base de résines d'hydrocarbures, telles que résines

35

d'hydrocarbures aliphatiques, en C5 ou aromatiques en C9 ou mixtes en C5/C9. Plus préférentiellement, ladite dispersion selon l'invention comprend, en plus d' (au moins) une dispersion aqueuse telle que définie selon le premier objet de l'invention défini ci-haut, au moins une autre (deuxième) dispersion de polymère
5 qui est à base d'au moins une résine alkyde telle que définie ci-dessus (modifiée ou non modifiée et dans le cas où elle est modifiée : modifiée acrylique, styrène, uréthane ou amide ou par traitement oxydant). Selon ce dernier cas préféré, ladite dispersion aqueuse comprend une dispersion d'alkyde (ou de résine alkyde) avec un taux en poids de ladite résine alkyde représentant de 15 à 45%
10 du poids total de l'alkyde et de l'autre polymère de la dispersion telle que définie selon le premier objet de l'invention ci-dessus (ledit autre polymère de la dispersion correspondant à P1+P2). Par rapport au poids total des monomères P1+P2, ce taux varie dans une plage allant de 15 à 85%.

Selon un mode plus préféré, ladite dispersion aqueuse, telle que définie ci-
15 haut comme deuxième objet de dispersion spécifique de l'invention, comprend comme dispersion de polymère (défini comme premier objet de l'invention), au moins une dispersion aqueuse comprenant au moins un monomère M5 choisi parmi au moins une huile (ester de glycérol) d'au moins un acide gras insaturé en C10 à C36 et/ou au moins un ester méthylique correspondant de ces acides
20 gras et plus préférentiellement au moins une huile de lin et/ou un ester méthylique d'acide linoléique et/ou linolénique. La modification par un tel monomère M5 de la dispersion de polymère définie comme premier objet de l'invention, contribue à améliorer sensiblement la résistance chimique, la résistance au blocking, la compatibilité et adhésion du film de ladite dispersion
25 avec un revêtement d'alkyde, appliqué soit après soit avant ledit film sur le même substrat à protéger et/ou à décorer.

Ladite dispersion, telle que définie comme deuxième objet de dispersion plus spécifique de l'invention, a l'avantage de pouvoir être préparée par simple mélange d'au moins une autre dispersion aqueuse de polymère ou de résine
30 comme déjà définie ci-haut et de préférence par simple mélange d'au moins une dispersion aqueuse d'alkyde, avec au moins une dispersion aqueuse telle que définie comme premier objet de la présente invention.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement ou une composition de traitement qui comprend au moins une dispersion aqueuse
35 telle que définie déjà ci-haut selon le deuxième objet de l'invention.

Selon une première possibilité, ladite composition de revêtement est une composition de revêtement de protection et/ou de décoration et de préférence elle est sélectionnée parmi les peintures, vernis, lasures, encres ou adhésifs.

De préférence, la composition de traitement est une composition de traitement de fibres, qui peuvent être naturelles ou de synthèse, organiques ou minérales et peuvent être sous forme de fibres isolées ou sous forme de mat ou de tissus tissés ou non tissés. Comme exemples de fibres, on peut citer : fibres de verre, de carbone, de textile, d'aramide comme le Kevlar^R.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une dispersion aqueuse telle que définie selon le premier objet ou telle que définie selon le deuxième objet de la présente invention, objets définis précédemment et ci-dessus, dans les revêtements de protection et/ou de décoration ou dans le traitement de fibres.

L'utilisation desdites dispersions selon l'invention dans les revêtements concerne plus particulièrement la protection et/ou la décoration de substrats, de préférence sélectionnés parmi le bois, le carton, le métal, le plastique, le plâtre, le béton, le fibrociment, le verre.

Ladite utilisation dans le traitement des fibres de verre et des fibres textiles peut être réalisée avec lesdites fibres sous forme de fibres tissées ou non tissées.

Un autre objet de l'invention concerne un revêtement, obtenu par l'utilisation d'au moins une dispersion telle que définie selon le premier ou le deuxième objet de dispersion de la présente invention ou par l'utilisation d'une composition de revêtement telle que définie ci-dessus selon la présente invention.

Enfin, font également partie de l'invention, d'abord un substrat revêtu par au moins une couche d'au moins une composition de revêtement telle que définie ci-haut selon l'invention et ensuite une fibre traitée, par au moins une composition de traitement telle que définie plus haut selon la présente invention.

Les exemples ci-dessous dans la partie expérimentale, sans limiter nullement la portée de l'invention, sont présentés afin de mieux illustrer la présente invention, ses performances et avantages techniques.

Partie expérimentale**A) Description de matières premières, de préparation des dispersions et formulations d'application et de tests utilisés**

- 5 1) Matières premières de préparation des dispersions (voir tableau 1 ci-dessous)

Tableau 1 : Matières premières utilisées dans la synthèse des dispersions

Constituants	Fonctions	Natures chimiques	Fournisseurs
Aerosol [®] A102	Tensio-actif	Sulfosuccinate d'alcool gras éthoxylé, sel de sodium (C10-C12) solution à 30% dans l'eau	Cytec
Disponil [®] FES 32	Tensio-actif	Sulfate d'alcool gras polyglycol éther, sel de sodium solution à 31% dans l'eau	Cognis
Tergitol [®] 15S9	Tensio-actif	Alcool gras éthoxylé secondaire avec 9 OE, 100%	Dow
HDDA	Réticulant	Hexanediol diacrylate (HDDA)	Sartomer
ABu	Monomère	Acrylate de Butyl	Arkema
MAM	Monomère	Méthacrylate de Méthyle	Arkema
AA	Monomère	Acide Acrylique	Arkema
AAEM	Réticulant	AcétoAcétoxyEthylMéthacrylate	Hunstman
Radia [®] 7061	-	Ester méthylique de l'huile de lin	Oleon
nDDM	Mercaptan	N-dodécylmercaptan	Acros
MPP	Mercaptan	Acide mercaptopropionique	Acros
Na ₂ S ₂ O ₈	Peroxyde	Persulfate de sodium	Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₅	Réducteur	Métabisulfite de sodium	Prolabo
TBHP	Peroxyde	Ter-butyle hydroperoxyde à 70%	Aldrich
SFS	Réducteur	Formaldehyde sulfoxylate de sodium	Bruggeman
NaOH	Neutralisation	Hydroxyde de sodium	Prolabo
Acticide [®] MBS	Biocide	Solution aqueuse de méthylisothiazoline (MIT) et de benzisothiazolinone (BIT) (2,5% MIT / 2,5% BIT)	Thor

- 10 2) Mode opératoire de préparation des dispersions étudiées ici

Le mode opératoire décrit ci-dessous décrit la synthèse de la dispersion selon l'exemple 1. Il reste le même pour les autres dispersions des autres exemples décrits dans ce brevet aux modifications près indiquées de compositions ou d'autres paramètres. En effet :

Les quantités de monomères M1 et M2 dans P1, ainsi que celles de M2 et M3 dans P2 restent inchangées par rapport à l'ensemble des monomères P1+P2 (sur 100 p de monomères P1+P2), dans tous les exemples.

5 Ensuite, les Tg du cœur (Tg1) et de l'écorce (Tg2) sont ajustées en variant le rapport pondéral de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle présents dans chacune des phases P1 et P2, selon la loi de Fox et de manière à obtenir, avec les autres monomères présents, le pourcentage en poids total de chacune des phases P1 et P2, leur somme faisant 100.

10 Matériel utilisé :

Un réacteur de 3 l (contenance interne) en verre, équipé d'une double enveloppe, muni d'une agitation efficace (vortex), d'un réfrigérant à triple flux, d'un contrôle et d'une régulation de la température matière. Le réacteur comporte le nombre de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction
15 séparée des différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'inertage à l'azote de l'ensemble. L'étanchéité est vérifiée avant chaque synthèse. L'installation est équipée d'un système permettant de contrôler les débits d'introduction des composants.

20 Préparation de la charge initiale en pied de cuve :

12 g de Disponil FES 32 sont solubilisés dans 1016 g d'eau déminéralisée en pied de cuve. La température du pied de cuve est portée à 85°C.

Préparation de la semence P0 :

25 Mélanger 19,5 g de MAM + 19,5 g d'ABu.

Préparation de la préémulsion P'1 :

12 g d'Aerosol A102, 24 g de Disponil FES 32 sont dispersés dans 95 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

30 Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :

- 264,2 g de MAM
- 15 g d'ABU
- 12 g d'HDHA
- 6 g d'AA

La préémulsion ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation.

Elle sera utilisée pour la synthèse du cœur de la particule, P1, composé de P0 et P'1 ($P1 = P0 + P'1$).

5

Préparation de la préémulsion P2 :

12 g d'Aerosol A102, 6 g de Tergitol 15S9 sont dispersés dans 171,7 g d'eau sous bonne agitation.

Sont ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 10
- 318,3 g de MAM
 - 408,3 g d'ABu

On obtient une préémulsion blanche et stable.

10% de cette préémulsion, soit 91,6 g seront prélevés et utilisés pour réaliser un ensemencement avant la coulée de P2.

15

Puis sont ajoutés dans la préémulsion, toujours sous bonne agitation :

- 120 g d'AAEM
- 18 g d'AA
- 1,2 g de MPP

20

Cette préémulsion, P2, blanche et stable, servira à la synthèse de l'écorce de la particule.

Préparation des solutions de catalyseurs :

4,2 g de persulfate de sodium sont solubilisés dans 80 g d'eau.

1,2 g de métabisulfite de sodium sont solubilisés dans 10,8 g d'eau.

25

1 g de TBHP (70%) est solubilisé dans 4,5 g d'eau.

0,5 g de SFS dans 11,5 g d'eau.

Procédé de polymérisation :

i) Ensemencement P0

30

Le pied de cuve avec la charge initiale, étant stable en température à 85°C, sont alors introduits pour l'ensemencement P0, le mélange de 19,5 g de MAM et 19,5 g d'ABU. Une fois la température stabilisée, 70% de la solution de persulfate de sodium sont ajoutés. Le maximum d'exothermie marque la fin de cette étape, la taille de particule est d'environ 30 nm et la conversion est supérieure à 70%.

35

ii) Synthèse du cœur P1

L'introduction de la préémulsion P'1 dure 90 minutes, à une température de polymérisation de 85°C.

5 iii) Etape de cuisson thermique et refroidissement

La température est maintenue pendant 60 minutes à 85°C. A la fin de la cuisson thermique, le milieu réactionnel est refroidi à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

10 iv) Synthèse de l'écorce P2

A 65°C, l'ensemencement constitué de 91,6 g de la fraction de P2 est introduit dans le réacteur. On mélange pendant au moins 5 mn.

Début des introductions séparées :

- de 100% de la seconde préémulsion P2 (après ensemencement)
- 15 - 30% de la solution d'initiateur
- 100% de la solution d'activateur

Pendant les coulées, qui durent 150 minutes, la température du milieu est maintenue à 65°C. Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 30 minutes à 65°C.

20

v) Traitement redox

Les solutions de TBHP et SFS sont ajoutées à 65°C en 30 minutes. Ce traitement redox est suivi d'une cuisson à 65°C pendant 30 minutes avant refroidissement à température ambiante.

25

vi) Additions finales

A 30-35°C, le latex est neutralisé par addition de soude à pH 8 et post-additionné d'un biocide. Il est ensuite filtré sur toile 100 µm. L'extrait sec est de 41,5%.

30 La taille de particule finale est d'environ 90 nm, la viscosité est inférieure à 100 mPa.s, la TMF mesurée est de 5°C.

La liste des diverses dispersions aqueuses préparées sur la base de ce mode opératoire est présentée au tableau 2 ci-dessous, avec indication des paramètres qui varient d'un essai à l'autre.

35

- 3) Dispersions préparées et caractéristiques variables (voir tableau 2 ci-dessous)

Tableau 2 : Dispersions préparées

N°	%P0	%P'1	%P1/ %P2	Tg P0 (°C)	Tg P'1 (°C)	Tg P1 Tg1 (°C)	Tg P2 Tg2 (°C)	Tg moyenne (°C)	Remarques
1	3,25	24,75	28/72	4	91	79	0	18	selon l'invention
2	3,25	36,75	40/60	4	70	64	-15	12	selon l'invention
3	3,25	24,75	28/72	4	92	79	0	18	comparatif P1 sans M1
4	3,25	24,75	28/72	4	91	79	0	18	comparatif P1 sans M2
5	3,25	24,75	28/72	4	92	79	0	18	comparatif P1 sans M1 ni M2
6	3,5	36,5	40/60	70	71	71	-10	17	selon l'invention
7	3,5	36,5	40/60	70	71	71	-10	17	selon l'invention (effet M5) : ajout de Radia ^R 7061 dans P2

5

Dans l'exemple 7, la quantité de Radia 7061 introduite pendant la synthèse de l'écorce (P2) est de 2% par rapport au poids total P1+P2.

Les Tg des phases sont calculées selon la loi de Fox, à partir des Tg des homopolymères indiquées comme ci-dessous :

10

Monomère	Abréviation	Tg (°C)
Acide acrylique	AA	106
Acide méthacrylique	AMA	228
Acrylate de butyle	ABU	-54
Méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle	AAEM	18
Méthacrylate de méthyle	MAM	105

- 4) Caractérisation physico-chimique des dispersions

- a) Extrait sec (ES)

L'extrait sec des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO

15 3251.

b) pH

Le pH des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 976.

c) Viscosité

5 La viscosité des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 2555.

d) Taille des particules

10 La taille des particules est mesurée par Spectroscopie de Corrélation de Photons (PCS), à l'aide d'un appareillage N4+ de Beckman Coulter. L'échantillon est dilué (3 à 5 gouttes d'émulsion dans 50 ml d'eau) dans une cuve en polystyrène à l'aide d'eau désionisée sur un filtre en acétate de cellulose de 0,22 µm. La taille des particules est mesurée à une température de 25°C, sous un angle de mesure de 90° et à une longueur d'onde du laser de 633 nm.

15

e) Température minimale de formation de film (TMF) mesurée et attendue en fonction de la structuration ou non de la particule

La TMF des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 2115.

Il faut noter que la TMF attendue pour une particule structurée
20 parfaitement en cœur P1 / écorce P2 dur/mou, est proche (plus ou moins en fonction aussi du % de P2) de la Tg2 (voir tableau 9). Quand la TMF est proche de la Tg moyenne, ceci est signe que la particule est non structurée (mélange des phases P1 et P2). Plus particulièrement, on peut considérer en première approximation que pour une particule parfaitement structurée à un % P2
25 dépassant 60%, ladite TMF (attendue) tend à être confondue à la Tg2 à la précision près de mesure de la TMF (+- 2°C) et de la Tg2 (selon Fox). Pour un % P2 jusqu'à 60%, la TMF attendue varie selon les indications présentées dans le tableau 9.

30 f) Performances mécaniquesRésistance à la traction :

Les essais de résistance à la traction ont été réalisés sur une machine à traction MTS 1MH, à une température de 23°C et à 50% d'humidité relative (HR), et avec une cellule à 50 N.

35 La vitesse de l'essai est de 5 mm/min.

5) Préparation des formulations de revêtements (peintures)5.1) Matières premières (voir ci-dessous tableau 3)**Tableau 3** : Matières premières utilisées dans les formulations de peinture

Constituant	Fonction	Nature chimique	Fournisseur
Acticide ^R MBS	Biocide	Solution aqueuse de méthylisothiazoline (MIT) et de benzisothiazolinone (BIT)	Thor
Propylèneglycol	Solvant	-	Acros
AMP 90	Agent neutralisant	2-amino-2-methyl-1-propanol	Angus Chemie
Disperbyk ^R 190	Dispersant	Copolymère bloqué à haute masse moléculaire	Byk Chemie
Tiona 595	Pigment	Dioxyde de titane	Millenium
Aquaflow ^R NHS 300	Epaississant	Polyéther polyacétal modifié hydrophobiquement	Hercules Aqualon
Byk ^R 022	Antimousse	polysiloxane	Byk-Chemie
Ammoniaque	Agent neutralisant	-	VWR
Additol ^R VXW 6206	Siccatif	Combinaison de carboxylates de Cobalt, Lithium et Zirconium	Cytec Surface Specialties
Acrysol ^R RM-8 W	Epaississant	Epaississant HEUR (URéthane d'oxyde d'Éthylène modifié Hydrophobiquement)	Rhom & Haas
TEGO ^R Glide 450	Additif de glissance et tension	Copolymère siloxane polyéther	Tego-Chemie
Synaqua ^R 4804	Emulsion alkyde		Cray Valley

5

L'évaluation des performances des dispersions aqueuses décrites dans le tableau 2 est effectuée sur des films appliqués à partir de formulations de peintures brillantes telles que décrites aux tableaux 4 et 5.

10 5.2) Mode opératoire de préparation des formulations des peintures

Fabrication de la base de broyage :

On introduit dans un récipient successivement et sous agitation, l'eau et les différents constituants, à grande vitesse dans un disperseur Disperlux modèle 2075, jusqu'à une finesse < 10 µm.

15 Fabrication de la peinture :

On introduit dans un récipient successivement et sous agitation, le ou les liants (ou l'émulsion alkyde siccatif et/ou la dispersion aqueuse), la base de broyage précédemment préparée, l'eau et les différents constituants.

- 5 5.3) Composition des formulations : peintures acryliques (tableau 4) ou alkyde-acryliques (tableau 5)

Tableau 4 : composition des formulations de peintures acryliques

Constituant	Fonction	Parties en poids (%)
Dispersion aqueuse	-	60,63
Ajouter la base de broyage		
<i>Base de broyage :</i>		
<i>Eau</i>		4,00
<i>Acticide^R MBS</i>	<i>Biocide</i>	0,20
<i>Propylène glycol</i>	<i>Solvant</i>	2,00
<i>AMP 90</i>	<i>Agent neutralisant</i>	0,10
<i>Disperbyk^R 190</i>	<i>Dispersant</i>	0,72
<i>Tiona 595</i>	<i>Pigment</i>	24,00
<i>Byk^R 022</i>	<i>Antimousse</i>	0,15
Ajouter sous agitation		
Eau		4,72
Aquaflow ^R NHS 300	Epaississant	2,56
Acrysol ^R RM-8 W	Epaississant	0,77
Ammoniaque	Agent neutralisant	~0,20 jusqu'à pH final > 8,5
Total peinture		100

- 10 Caractéristiques des formulations (calculées grâce au logiciel de formulation « PV6FORMULA Version 2-3 » de Pierre Vergne - Inter Deposit Digital Number : IDDN.FR.001.280022.001.S.P.2001.000.30265) :

- 15 Concentration volumique pigmentaire : CPV = 19%
 Extrait sec en poids = 52,3%
 Extrait sec en volume = 40%
 Densité : d = 1,26

Tableau 5 : composition des formulations de peintures alkyde-acryliques

Constituant	Fonction	Parties en poids (%)
Synaqua ^R 4804	Emulsion alkyde	34,30
Additol ^R VXW 6206	Siccatif	0,26
Dispersion aqueuse	-	25,51
Mélanger 5 min puis Ajouter la base de broyage		
<i>Base de broyage :</i>		
<i>Eau</i>		5,32
<i>Acticide^R MBS</i>	<i>Biocide</i>	0,19
<i>Disperbyk^R 190</i>	<i>Dispersant</i>	0,60
<i>Tiona 595</i>	<i>Pigment</i>	24,00
<i>Byk^R 022</i>	<i>Antimousse</i>	0,19
Ajouter sous agitation		
Eau		4,11
TEGO ^R Glide 450	Additif de glissance et tension	0,03
Aquaflow ^R NHS 300	Epaississant	2,53
Acrysol ^R RM-8 W	Epaississant	2,98
Total peinture		100

Caractéristiques des formulations (calculées grâce au logiciel de formulation « PV6FORMULA Version 2-3 » de Pierre Vergne - Inter Deposit Digital Number :

5 IDDN.FR.001.280022.001.S.P.2001.000.30265) :

Concentration volumique pigmentaire : CPV = 19%

Extrait sec en poids = 54,1%

Extrait sec en volume = 41%

Densité : d = 1,28

10

6) Performances mesurées et méthodes utilisées

a) Viscosité

Les viscosités des peintures sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre à haut gradient de cisaillement CAP 1000 à 25°C et à 10000 s⁻¹ (selon la norme ISO 2884), et à l'aide d'un viscosimètre Brookfield à bas gradient de cisaillement, à 10 rpm (selon la norme ISO 2555).

15

b) pH

Le pH des formulations de peinture est mesuré selon la norme ISO 976.

20

c) Brillant

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un brillancemètre « Micro-TRI-gloss » de BYK Gardner GmbH sous des angles de 20° et 60°, après 24 heures de séchage à 23°C ± 1°C et à 50% ± 5% HR, sur des films de dispersions aqueuses non formulés de 150 µm déposés sur des cartes Leneta 2A et sur des films de peinture de 200 µm déposés sur plaques de verre, selon la norme ISO 2813.

d) Dureté

La dureté est évaluée à l'aide d'un pendule de dureté Persoz sur des films humides de 100 µm appliqués sur plaques de verre, après 14 jours de séchage (à 23°C ± 1°C et à 50% ± 5% HR), selon la norme ISO 1522.

e) Résistance au blocking

Les peintures à évaluer sont appliquées sur deux cartes Leneta 2A à une épaisseur choisie, à l'aide d'un filmographe. Ces peintures sont stockées dans une salle climatisée (à 23°C ± 1°C et à 50% ± 5% HR) pendant un temps déterminé. Les faces peintes de ces cartes sont ensuite placées face à face entre 2 plaques de verre. L'ensemble est pressé par une masse permettant d'obtenir une pression de 50 g/cm² sur toute la surface d'essai. Les faces peintes sont laissées en contact en salle climatisée, pendant un temps déterminé. A la fin du temps de contact, les cartes sont séparées délicatement en tirant sur les 2 cartes, dans toutes les directions.

Les dommages occasionnés sur les films de peintures sont alors quantifiés sur une échelle variant de 0 à 8 selon indications données au tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6 : Echelle d'évaluation de la résistance au blocking

0	Aucune adhérence entre les films et aucun bruit lors de la séparation des cartes
1	Détachement des films avec un léger bruit, mais sans altération de la surface d'essai
2	Arrachement < à 10 points sur la surface d'essai
3	Arrachement < à 50 points sur la surface d'essai
4	Arrachement > à 50 points sur la surface d'essai
5	Arrachement de la surface < à 20% de la surface d'essai
6	Arrachement de la surface entre 20 et 50% de la surface d'essai
7	Arrachement de la surface > à 50% de la surface d'essai
8	Arrachement total de la surface d'essai

Les épaisseurs, temps de séchage et temps de contact choisis sont les suivants :

- 5 - 200 µm humide / 24 heures de temps de séchage à 23°C ± 1°C, 50% ± 5% HR / 24 heures de temps de contact à 23°C ± 1°C, 50% ± 5% HR.

f) Résistance à l'eau

10 Des films humides de 200 µm sont appliqués sur des plaques de verre, puis séchés pendant 7 jours en salle climatisée (23°C +/- 1°C et 50% +/- 5% HR).

15 Des gouttes d'eau sont ensuite déposées pendant un temps déterminé (15 minutes, 30 minutes) à la surface des films de peintures, et les dommages causés sont évalués, avant séchage et après 24 heures de séchage, sur une échelle variant de 0 à 4, selon données du tableau 7, ci-dessous :

Tableau 7 : Evaluation de la résistance à l'eau

0	Destruction partielle ou totale du film de peinture
1	Cloquage intense du film de peinture
2	Cloquage du film de peinture visible à l'œil nu
3	Trace à peine visible à l'œil nu (micro-cloquage, gonflement, etc...)
4	Pas d'altération du film de peinture

g) Résistance à la tâche

La résistance aux tâches domestique est testée sur les peintures appliquées à 200 μm humide sur des plaques PVC Leneta P121-10N après une semaine de séchage. Les tâches sont en contact avec la peinture à tester pendant 5 15 min, selon le modèle ci-dessous. La cotation se fait selon la norme NF EN 12720 après nettoyage de la tâche à l'aide d'une solution diluée de Teepol. Cette cotation tient compte des pertes de brillant, des variations de coloration ou des modifications de la structure du film de peinture testé :

- 5- Aucun changement visible (aucun dommage).
- 10 4- Léger changement de brillance ou de couleur, visible uniquement lorsque la source de lumière se reflète sur la surface d'essai ou de très près du point examiné, et est renvoyée vers l'œil de l'observateur, ou quelques marques isolées à peine visible.
- 3- Marque légère, visible sous plusieurs angles d'observation.
- 15 2- Marque prononcée, la structure de la surface étant toutefois pratiquement inchangée.
- 1- Marque prononcée, la structure de la surface étant modifiée, ou bien le matériau étant totalement ou partiellement enlevé.

Les tâches testées sont à base de : vin rouge, café, encre bleue.

20

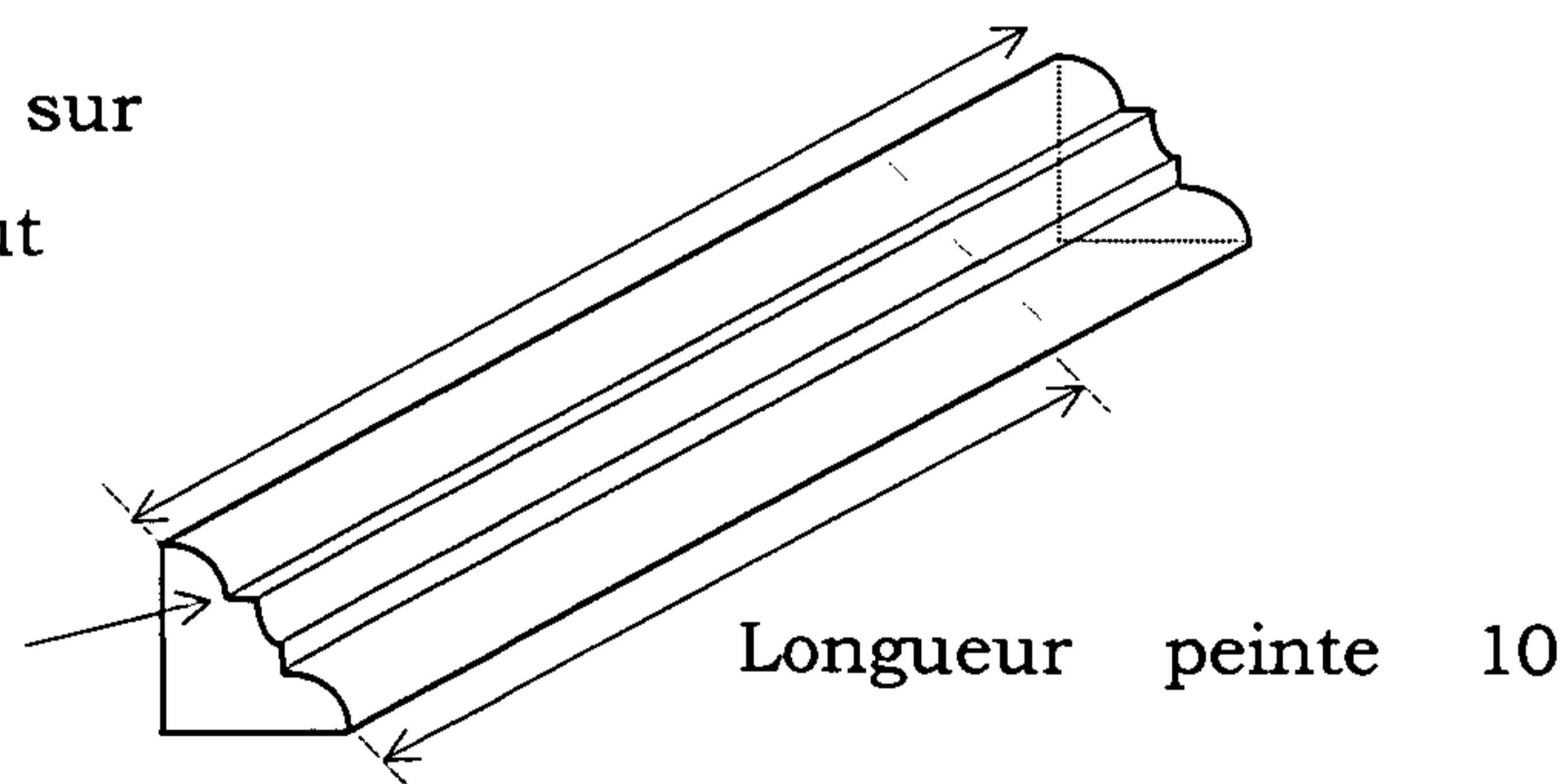
h) Test de flexibilité

Deux couches de peintures (séchage intercouche de 24 heures) sont déposées avec un rendement de 10 m^2/l sur une cornière en pin de 12 cm de longueur suivant le schéma ci-dessous.

25

Application de la peinture sur
2 des 3 faces et sur le bout

30



Après une semaine de séchage en salle climatisée (à 23°C +/- 1 et 50% +/- 5% RH), les éprouvettes sont soumises à 5 cycles de gel/dégel (gel : 16 heures

d'immersion dans l'eau dans un congélateur / dégel : 8 heures en salle climatisée après retrait de la glace formée sous l'eau courante).

Les défauts de surface (fissuration / cloquage) sont notés à chaque fin de cycle sur une échelle variant de 0 à 10, comme indiqué au tableau 8, ci-dessous :

5

Tableau 8 : Echelle d'évaluation selon test flexibilité

Fissuration		Cloquage		
Note	Densité	Note	Densité	Taille moyenne
10	Aucune fissuration	5	Aucune	Aucun cloquage
8	Léger	4	< 2 cloques	< 2 mm
6	Moyen	3	< 5 cloques	< 5 mm
4	Prononcé	2	< 7 cloques	< 7 mm
2	Sévère	1	< 10 cloques	< 10 mm
0	Totale	0	> 10 cloques	> 10 mm

La note correspondant au cloquage, correspond à la note de la densité + la note de la taille moyenne de cloquage.

10

B) Résultats de caractérisation et comparaisons

1) TMF et filmification

15

Pour juger de la maîtrise de la structure visée des particules lors de la préparation des dispersions selon l'invention, les critères significatifs suivants ont été utilisés :

20

TMF : elle est obtenue sans agent de coalescence et correspond parfaitement à celle qui est attendue comme la conséquence de la structure effectivement contrôlée cœur P1/écorce P2, dur/mou. Le tableau 9 donne une estimation de la valeur de la TMF attendue en fonction de l'épaisseur de l'écorce (% P2) et de sa Tg (Tg2). La valeur estimée de TMF résulte d'une estimation à partir de la corrélation de TMF mesurées en fonction de Tg2, pour différents % de P2 pour des particules structurées comme mentionné.

25

La prédiction selon les données du tableau 9 est plus préférentiellement vérifiée quand, pour un % de P1 > 35%, la Tg1 reste inférieure à 75°C.

Tableau 9 : TMF attendue, estimée en fonction des caractéristiques de l'écorce

Tg2	% P2		
	55%	60%	72%
-15°C	0 à 5°C	0 à 5°C	< 0°C
-10°C	5 à 10°C	0 à 5°C	< 0°C
5°C	10 à 15°C	5 à 10°C	< 2°C
0°C	15 à 20°C	10 à 15°C	0 à 5°C
5°C	20 à 25°C	15 à 20°C	5 à 10°C

Les valeurs de Tg2 sont calculées selon la loi de Fox, comme déjà expliqué ci-haut pour les Tg.

5 La filmification : elle est excellente, sans agent de coalescence, le film est parfaitement transparent (homogène et sans défauts).

Par transparent, on entend qu'un film de 200 µm humide appliqué sur plaque de verre est homogène et sans défaut dans des conditions de séchage en température variant entre 5 et 25°C. Les conditions d'hygrométrie sont comprises entre 25 et 75% et adaptées à la température de filmification : plus elle est basse, plus l'hygrométrie est élevée. Dans de telles conditions, le phénomène dit de mudd cracking, cinétique de séchage en surface mal contrôlée, ne concerne pas ce type de film.

15 Ces caractéristiques sont données pour chaque dispersion dans le tableau 10 ci-dessous :

Tableau 10 : Caractérisation de filmification des dispersions des essais 1 à 7

	Remarques	TMF mesurée (°C)	TMF (°C) attendue vs particule structurée cœur P1/écorce P2	%P2	Tg2(°C)	Tg (°C) moyenne	Qualité du film
1	selon l'invention	5	0-5	72	0	18	Transparent
2	selon l'invention	2	0-5	60	-15	12	Transparent
3	comparatif P1 sans M1	11	0-5	72	0	18	Trouble
4	comparatif P1 sans M2	16	0-5	72	0	18	Transparent
5	comparatif P1 sans M1 et M2	16	0-5	72	0	18	Trouble
6	selon l'invention	5	0-5	60	-10	17	Transparent
7	selon l'invention, avec effet M5 (ajout de Radia 7061 dans P2)	2	0-5	60	-10	17	Transparent

Seuls les films relevant de l'invention sont transparents (homogènes et sans défauts) et avec une TMF expérimentale dans l'intervalle de TMF attendue selon données du tableau 9. Les essais en dehors de l'invention conduisent à des films troubles et/ou présentant une TMF plus élevée que celle attendue et plus proche de la Tg moyenne selon Fox (de P1 et P2), ce qui correspondrait ici, dans un tel cas, à une perte au moins partielle de la structure des particules obtenues. Ces résultats sont montrés dans le tableau 11 ci-dessous :

Tableau 11 : Comparaison entre la TMF mesurée et la TMF attendue

10

11-a) Essais selon l'invention :

	Réf. essai	1	2	6	7
	% P2	72	60	60	60
Tg Fox	Tg1 P1°C	79	64	71	71
	Tg2P2 °C	0	-15	-10	-10
	Tg moyenne	18	12	17	17
	TMF°C mesurée	5	2	5	2

11-b) Essais en dehors de l'invention :

15

	Réf. essai	3	4	5
	% P2	72	72	72
Tg Fox	Tg1 P1°C	79	79	79
	Tg2P2 °C	0	0	0
	Tg moyenne	18	18	18
	TMF °C mesurée	11	16	16

2) Performances de stabilité de la dispersion selon l'invention

Le suivi au cours du temps des caractéristiques telles que viscosité pH, extrait sec, taille des particules, de la dispersion de l'exemple 1, mise à l'étuve à 50°C, a permis de mettre en évidence que toutes les caractéristiques de la

20

dispersion obtenue selon l'invention sont parfaitement stables. De façon remarquable, la TMF est stable après 15 semaines de test à 50°C (voir figure 1). Cette caractéristique a été reproduite à l'identique sur tous les essais relevant de l'invention.

5

3) Résultats sur formulations de peintures acryliques (tableau 12)

L'épaisseur du film de peinture et son mode d'application varient suivant le test désiré.

Pour chaque mesure, se référer à la méthode de test correspondante aux paragraphes A, 4 à 6.

10

Tableau 12 : résultats sur peintures acryliques

Dispersion utilisée selon exemple (tableau 2)		1	6	7
VOC (g/L)		< 30	< 30	< 30
Viscosité Brookfield à 10 rpm (mPa.s)	1 jour	6060	3310	3640
	15 jours à 23°C	9000	3600	4250
Viscosité CAP 1000 à 25°C à 10000 s ⁻¹ (mPa.s)	1 jour	178	225	166
	15 jours à 23°C	208	229	222
pH fin de la fabrication		8,8	8,7	8,7

Les valeurs de VOC (en g/L) sont calculées grâce au logiciel de formulation « PV6FORMULA Version 2-3 » tel que décrit précédemment.

15

Les mesures de viscosité montrent que les formulations de peintures présentent une bonne stabilité au stockage.

4) Résultats sur peintures alkyde-acryliques, à base de mélanges des dispersions d'alkydes avec les dispersions de polymère selon les exemples 1 et 7

20

La préparation des peintures alkyde-acryliques est décrite au paragraphe A 5. et plus particulièrement 5.3, tableau 5.

25

Tableau 13 : résultats sur peintures alkyde-acryliques

Dispersion de polymère selon exemple indiqué + Synaqua 4804		1	7
VOC (g/L)		< 30	< 30
Viscosité Brookfield à 10 rpm (mPa.s)	1 jour	7040	13200
	15 jours à 23°C	8930	16600
Viscosité CAP 1000 à 25°C à 10000 s ⁻¹ (mPa.s)	1 jour	335	357
	15 jours à 23°C	313	336

Les valeurs de VOC (en g/L) sont calculées grâce au logiciel de formulation « PV6FORMULA Version 2-3 » tel que décrit précédemment.

5

5) Performances des films des dispersions de polymère (émulsions) et des peintures acryliques correspondantes

10

Tableau 14 : performances des films d'émulsion et de peinture acrylique

Dispersion de polymère selon exemple			1
Film d'émulsion	Résistance à la traction	Allongement à la rupture (%)	121 (11%)
		Contrainte à la rupture (MPa)	14,3 (7,9%)*
		Module d'Young (MPa)	145 (6,7%)
Film de Peinture	Brillant	20°	49
		60°	80
	Test flexibilité Fissuration / Cloquage	Avant le test	10 / 10
		Après 1er cycle	10 / 10
		2ème cycle	10 / 10
		3ème cycle	10 / 10
		4ème cycle	9 / 10
5ème cycle	9 / 10		

*Les valeurs données entre parenthèses correspondent au pourcentage d'écart-type.

15 Les propriétés mécaniques des films d'émulsion et le test de flexibilité du film de peinture permettent d'évaluer la flexibilité et la cohésion du revêtement obtenu.

L'exemple 1, selon l'invention, présente un allongement et une contrainte à la rupture élevés : ces résultats montrent que le film obtenu à partir de l'exemple 1 est flexible et cohésif. Ces observations sont confirmées par les très bons résultats obtenus par le test de flexibilité : l'exemple selon l'invention permet d'obtenir un revêtement très stable au fil des cycles gel-dégel.

6) Influence de la présence du monomère M5 sur les performances des films des peintures acryliques

10 **Tableau 15** : performances des films des peintures acryliques

Avec dispersion selon exemple		1	6	7
Brillant	20°	49	53	50
	60°	80	77	77
Dureté Persoz (s)	après 24 heures	117	106	81
	après 7 jours	124	144	95
Résistance au blocking	après 24h de séchage + 24h de contact à 23°C	1	1	1
	Après 48h de séchage + 1h de contact à 50°C	2	4	1
Résistance à l'eau avant séchage / après 24h de séchage	après 15 min	1 / 3	1 / 3	1 / 3
	après 30 min	1 / 3	1 / 3	1 / 3
Résistance à la tâche après 15 min	Vin rouge	2	3	3
	Café	3	2	2
	Encre bleue	2	2	2

Les résultats présentés dans le tableau 15 montrent un très bon compromis de propriétés en terme de brillant, dureté, résistance au blocking, à l'eau et aux tâches.

La résistance au blocking des deux essais est excellente après 24 heures de séchage et 24 heures de contact à 23°C. Une différence est notée lorsque le test est réalisé dans des conditions plus critiques, après 48 heures de séchage et 1 heure de contact à 50°C. Dans ce dernier cas, on observe que l'ajout de l'ester

méthylque de l'huile de lin dans l'exemple 7 permet d'améliorer nettement la résistance au blocking.

- 7) Influence de la présence du monomère M5 sur les performances des films des peintures alkyde-acryliques

Tableau 16 : performances des films des peintures alkyde-acryliques

Formule avec dispersion selon l'exemple cité dispersion alkyde Synaqua 4804		6	7
Brillant	20°	59	65
	60°	100	90
Dureté Persoz (s)	après 24 heures	97	91
	après 7 jours	164	142
Résistance au blocking	après 24h de séchage + 24h de contact à 23°C	1	1
Résistance à l'eau avant séchage / après 24h de séchage	après 15 min	3 / 4	3 / 4
	après 30 min	3 / 4	3 / 4

- 10 Les dispersions acryliques obtenues selon l'invention présentent une très bonne compatibilité avec les alkydes. Les résultats contenus dans le tableau 16 montrent que le mélange permet d'améliorer de façon notable le brillant du film, ainsi que la résistance à l'eau, et conduit à un très bon niveau de dureté après 7 jours. Par ailleurs, la résistance au blocking des deux formules reste identique et
- 15 excellente.

REVENDEICATIONS

- 1) Dispersion aqueuse de polymère comprenant des particules structurées en coeur/écorce dur/mou, caractérisée en ce que :
- 5 - la phase polymère du coeur P1 a une température de transition vitreuse Tg1 de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C, et
- la phase polymère de l'écorce P2 a une température de transition vitreuse Tg2 de -20 à 40°C, de préférence de -15 à 30°C, et que
- ladite dispersion présente une température minimum de filmification TMF
10 de 0 à 50°C, de préférence de 0 à 40°C
- la phase P1 représente 15 à 60%, de préférence de 20 à 60% et plus préférentiellement de 20 à 55% en poids par rapport au poids total de monomères de ladite dispersion, et
- la phase P1 comprend au moins un monomère M1 possédant au moins
15 deux insaturations éthyléniques copolymérisables (ayant une fonction d'agent réticulant) et au moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction d'acide et/ou anhydride carboxylique,
- la phase P2 représente 40 à 85%, de préférence de 40 à 80% et plus
20 préférentiellement de 45 à 80% en poids du total des monomères de ladite dispersion et
- en ce que ladite phase P2 comprend :
- au moins un monomère M3 sélectionné parmi les monomères portant en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, au moins un groupement
25 sélectionné parmi acétoacétoxy, diacétone, méthylol, ou alkoxy silane, de préférence sélectionné parmi la diacétone acrylamide (DAAM), le N-méthylol acrylamide (NMA), l'acétoacétoxyéthyl méthacrylate (AAEM) et les (méth)acrylates d'alkoxy silane.
- 2) Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite phase P2
30 comprend en plus au moins un agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophiles (ou portant un groupement ionique).
- 3) Dispersion selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite dispersion comprend à l'état dispersé au moins une polyamine ayant au moins deux fonctions amines dans le cas où ledit monomère M3 porte un groupement
35 acétoacétoxy et au moins un composé en C4 à C8 portant au moins deux

fonctions hydrazides dans le cas où ledit monomère M3 porte un groupement diacétone.

- 4) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite phase P1 est constituée d'une phase polymère de semence P0 et d'une phase polymère P'1 complémentaire et que la composition de ladite phase P0 est exempte desdits monomères M1 et M2 et que sur le reste, les compositions de P0 et P'1 sont identiques ou différentes.
- 5) Dispersion selon les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend au moins un deuxième agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophobes avec un rapport en poids d'agent hydrophile sur agent hydrophobe supérieur à 1 et de préférence supérieur à 1,5.
- 6) Dispersion selon la revendication 5, caractérisée en ce que le taux global desdits premier et deuxième agents de transfert représente en poids de 0,02 à 2% et de préférence de 0,05 à 1,5% par rapport au poids total des monomères de ladite dispersion (phases P1+P2).
- 7) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que : pour un taux en poids de P1 dépassant 35%, de préférence dépassant 30%, ladite Tg1 reste inférieure à 75°C.
- 8) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la différence entre lesdites Tg1 et Tg2 varie de 20 à 140°C et de préférence de 30 à 115°C.
- 9) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le monomère M1 de la phase P1 est choisi parmi les monomères esters allyliques monofonctionnels ou multifonctionnels dérivés d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques α,β -insaturés ou esters allyliques multifonctionnels d'acides di- ou polycarboxyliques saturés ou autres monomères polyallyliques, les esters (méth)acryliques multifonctionnels de fonctionnalité d'au moins 2 et les polyvinylbenzènes.
- 10) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit monomère M2 de la phase P1 est choisi parmi les acides : (méth)acrylique fumarique, maléique, itaconique, vinylbenzoïque, crotonique ou isocrotonique et/ou leurs anhydrides et de préférence l'acide méthacrylique et/ou acrylique.
- 11) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que lesdits monomères M1 et M2 de la phase P1 représentent un taux global en poids allant de 0,5 à 10% et de préférence de 1 à 8% du poids total de la phase P1 avec

ledit monomère M2 représentant de 0,1 à 5% et de préférence de 0,2 à 4% en poids de ladite phase P1.

12) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la phase P2 comprend également au moins un monomère M2 tel que défini selon la revendication 1 ou 7, avec des taux respectifs en poids de M2 dans les phases P1 et P2 choisis de sorte que le rapport du taux en poids de M2 dans P1 sur celui dans P2 varie de 1/1 à 1/10 et de préférence de 1/2 à 1/8.

13) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ledit monomère M3 est présent dans ladite phase P2 à un taux en poids de 1 à 25%, de préférence de 1 à 15%, exprimé par rapport au poids total de P1+P2 et avec un % exprimé par rapport à P2 allant de 1 à 60% et de préférence de 1,5 à 40%.

14) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ledit monomère M3 porte un groupement acétoacétoxy, quantitativement converti sous forme bloquée de groupement ène-amine, in situ lors de la polymérisation correspondant à la phase P2, et en ce que dans ce cas, ladite phase P2 est exempte de tout monomère M2 tel que défini selon les revendications 1 ou 10.

15) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite phase P1 comprend également au moins un monomère M3 portant un groupement acétoacétoxy.

16) Dispersion selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit groupement acétoacétoxy de la phase P1 est converti quantitativement sous forme bloquée ène-amine, lors de la polymérisation correspondant à la phase P2.

17) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend en plus au moins un monomère M4 porteur en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, d'au moins un groupement fonctionnel sélectionné parmi : hydroxy, amine, oxirane, phosphates, phosphonates ou phosphinates, amide, sulfate ou sulfonate, imide, aziridine, oxazoline ou imidazole, sous condition que le choix des monomères M4 soit réalisé de manière à éviter une réaction entre les différents groupements de monomères M4 ou entre les groupements des monomères M4 et les groupements des autres monomères.

18) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend en plus au moins un monomère M5 sélectionné parmi au moins une huile (esters de glycérol) d'acides gras insaturés en C10 à C36

et/ou esters méthyliques correspondants à ces acides, de préférence au moins une huile de lin ou un ester méthylique d'acide linoléique et/ou linoléique.

- 19) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend à la fois le monomère M3 dans les conditions telles que définies selon la revendication 13, et le monomère M5 tel que défini selon la revendication 18.
- 20) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que ladite phase P1 comprend des monomères vinyl aromatiques.
- 21) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que la phase P1 est purement acrylique.
- 22) Dispersion selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce que la phase P2 est purement acrylique.
- 23) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que ladite dispersion est purement acrylique.
- 24) Dispersion selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce que la phase P2 comprend des monomères vinyl aromatiques.
- 25) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que ladite phase P1 comprend une phase de semence P0, exempte de monomères M1 et M2 et que ladite phase P0 représente en poids de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids de ladite phase P1.
- 26) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que ladite phase P1 est obtenue avant ladite phase P2 et en ce que ladite phase P2 est obtenue par polymérisation à une température inférieure ou égale et de préférence inférieure à Tg1.
- 27) Dispersion selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par polymérisation en émulsion, comprenant une semence P0, et en ce que :
- ladite semence P0 comprend de 0,1 à 1,5% et de préférence de 0,3 à 1,2% en poids exprimé par rapport au poids total P1+P2, d'au moins un tensioactif anionique
 - la phase P1 comprend 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% en poids du poids total P1+P2, d'au moins un tensioactif anionique pouvant être le même ou différent que celui de la semence P0, avec en option la possibilité d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier avec le taux en

- 5 poids de ces deux tensioactifs anioniques de P1 restant compris entre 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% du poids total de P1+P2
- la phase P2 comprend 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2% en poids par rapport au poids total P1+P2, d'au moins deux tensioactifs :
- 5 a) le premier étant non ionique et de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés, plus particulièrement parmi les alcools gras en C12 à C16 alcoylés, où les unités alcoxy préférées étant des unités éthoxy et/ou propoxy et plus préférentiellement des unités éthoxy, le nombre desdites unités alcoxy étant de préférence de 3 à 50 et plus
- 10 préférentiellement de 5 à 40 unités éthoxy
- b) le deuxième étant anionique et pouvant être identique ou différent par rapport au tensioactif anionique tel que défini pour P0.
- 28) Procédé de préparation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les 3 étapes
- 15 suivantes :
- i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation d'une composition de semence P0 exempte de monomères M1 et M2 avec des particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 30 nm, et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à
- 20 20% du poids de ladite phase P1
- ii) une étape de polymérisation d'une composition de monomères P'1 comprenant lesdits monomères M1 et M2 et donnant la phase polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0 obtenu à l'étape i), ladite phase de polymère P1 dudit cœur de particule, ladite composition de
- 25 monomères P'1, hormis la présence des monomères M1 et M2, pouvant être identique ou différente de celle de ladite composition de semence P0
- iii) une étape de polymérisation d'une composition de monomères P2, donnant lieu à ladite phase P2.
- 29) Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que :
- 30 - l'étape d'ensemencement i) est réalisée en présence de 0,1 à 1,5%, de préférence de 0,3 à 1,2% en poids du poids total P1+P2 d'au moins un tensioactif anionique
- l'étape de polymérisation ii) de la composition de monomères P'1 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% en poids du
- 35 poids total P1+P2, d'au moins un tensioactif anionique, pouvant être le

- même ou différent de celui de la semence P0 et d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier, avec le taux en poids de ces deux tensioactifs anioniques de P1 restant compris entre 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 1,5% du poids total de P1+P2
- 5 - l'étape de polymérisation iii) de la composition de monomères P2 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids du poids total P1+P2, d'au moins deux tensioactifs :
- a) le premier étant non ionique et de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés, de préférence alcools gras en C12 à C16 alcoylés, avec
10 comme unités alcoxy préférées des unités éthoxy et/ou propoxy et plus préférentiellement des unités éthoxy, le nombre desdites unités alcoxy étant de préférence de 3 à 50 et plus préférentiellement de 5 à 40 unités éthoxy
- b) le deuxième étant anionique et pouvant être identique ou différent de
15 celui défini pour P0.
- 30) Procédé selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que :
- les étapes i) et ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
 - l'étape de polymérisation iii) de ladite composition de monomères P2 est
20 réalisée à une température inférieure à Tg1, lorsque ledit procédé est mis en œuvre à pression atmosphérique.
- 31) Procédé selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisé en ce que l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition de monomères P'1 (de préférence P1) est poursuivie jusqu'à un taux de conversion d'au moins 95%, avant addition de la composition de monomères P2.
- 25 32) Dispersion aqueuse de polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion aqueuse de polymère telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27 ou telle qu'obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 28 à 31, et en ce qu'elle comprend en plus, au moins une autre, deuxième dispersion aqueuse de polymère et de préférence avec un
30 polymère à base de résines polyesters saturés et/ou insaturés, de préférence à base de polyesters insaturés et plus préférentiellement de résines alkydes, à base de copolymères acryliques, à base d'oligomères acryliques acrylés, à base de polyuréthanes ou à base de résines d'hydrocarbures.

- 33) Dispersion selon la revendication 32, caractérisée en ce que ladite deuxième dispersion aqueuse de polymère est à base d'au moins une résine alkyde modifiée ou non modifiée.
- 34) Dispersion aqueuse selon la revendication 33, caractérisée en ce que le
5 taux en poids de ladite résine alkyde représente de 15 à 45% du total alkyde + polymère (alkyde+P1+P2) de la dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27.
- 35) Dispersion aqueuse selon la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce que ladite dispersion aqueuse comprend comme dispersion de polymère au
10 moins une dispersion aqueuse telle que définie selon la revendication 18.
- 36) Procédé de préparation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 33 à 35, caractérisé en ce qu'elle est préparée par simple mélange d'une dispersion aqueuse d'alkyde avec une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27 et de préférence selon la revendication 18.
- 15 37) Composition de revêtement ou de traitement, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27 ou selon les revendications 33 à 35.
- 38) Composition de revêtement selon la revendication 37, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de revêtement de protection et/ou de décoration
20 sélectionnée parmi les peintures, vernis, lasures, encres ou adhésifs.
- 39) Composition selon la revendication 38, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de traitement de fibres.
- 40) Utilisation d'une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27 ou selon les revendications 33 à 35, caractérisée en ce qu'il
25 s'agit d'une utilisation dans les revêtements de protection et/ou de décoration ou d'une utilisation dans le traitement de fibres.
- 41) Utilisation selon la revendication 40, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une utilisation dans les revêtements pour protéger et/ou pour décorer des substrats sélectionnés parmi le bois, le carton, le métal, le plastique, le plâtre, le béton, le
30 fibrociment, le verre.
- 42) Utilisation selon la revendication 40, caractérisée en ce qu'il s'agit du traitement des fibres de verre et des fibres textiles, sous forme de fibres tissées ou non tissées.
- 43) Revêtement caractérisé en ce qu'il est obtenu par l'utilisation d'au moins
35 une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 27 ou selon

l'une des revendications 33 à 35 ou par l'utilisation d'une composition de revêtement telle que définie selon l'une des revendications 37 à 39.

44) Substrat revêtu caractérisé en ce qu'il est revêtu par au moins une couche d'au moins une composition de revêtement telle que définie selon l'une des
5 revendications 37 à 39.

45) Fibre traitée, caractérisée en ce qu'elle est traitée par au moins une composition de traitement telle que définie selon la revendication 39.

1/1

5

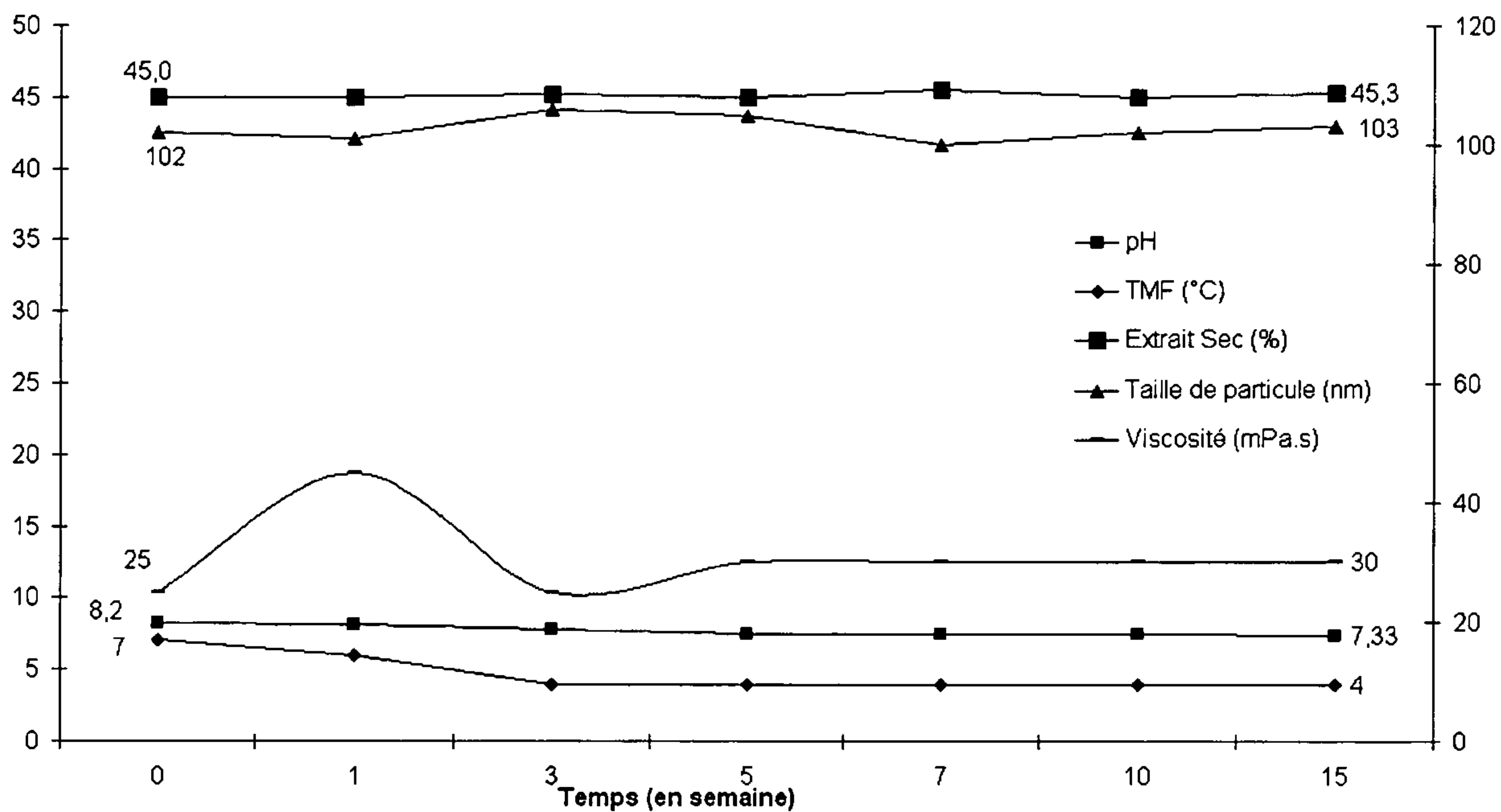


Fig. 1 : Stabilité de la dispersion obtenue selon l'exemple 1 (étuve/50°C)

10

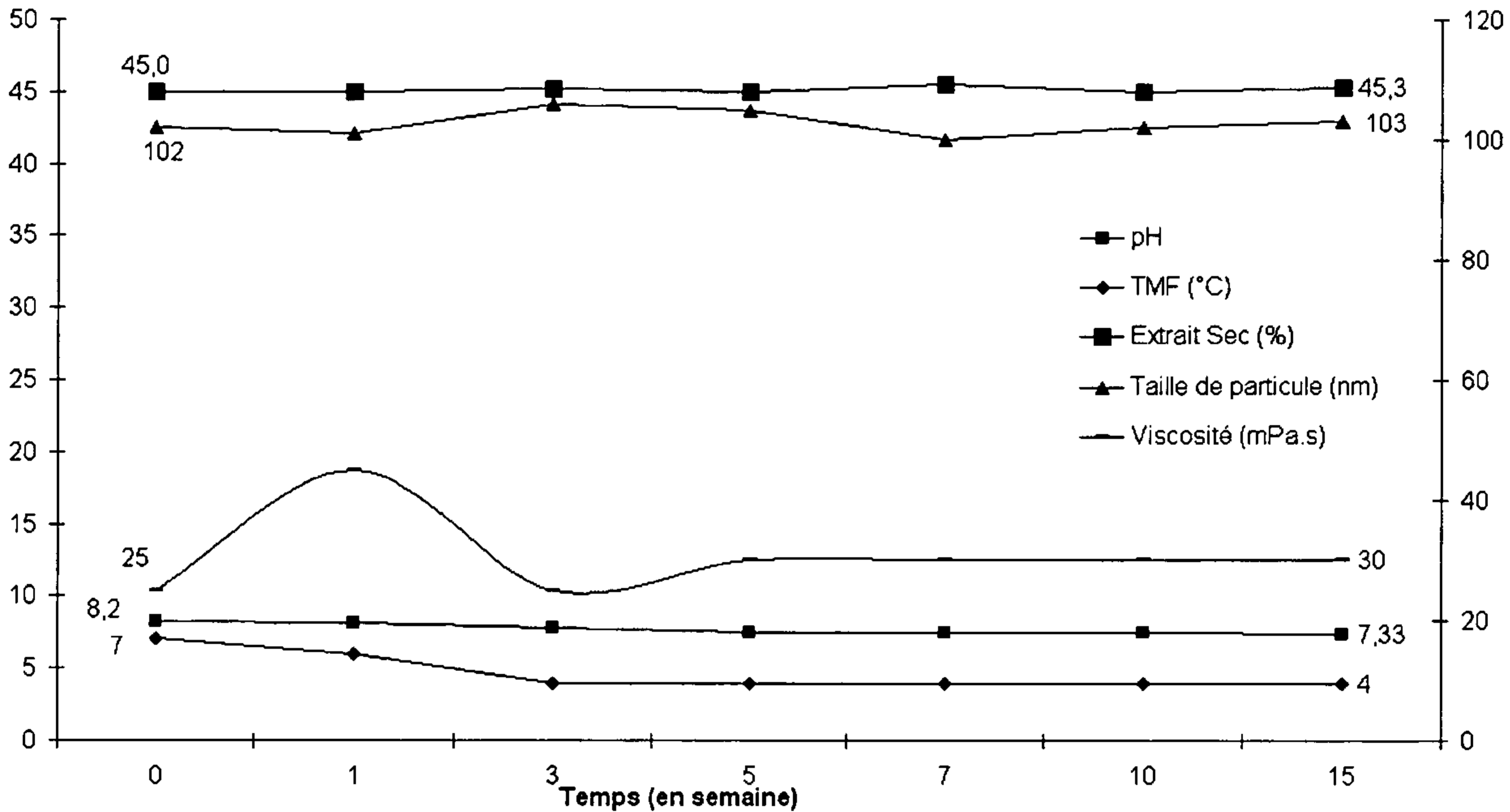


Fig. 1 : Stabilité de la dispersion obtenue selon l'exemple 1 (étuve/50°C)