

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

① N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 313

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 14335

⑤④ **Produit de revêtement aqueux à base de résines acryliques, sa préparation et les articles revêtus de ce produit.**

⑤① **Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 D 3/81, 5/02.**

②② **Date de dépôt..... 27 juin 1980.**

③③ ③② ③① **Priorité revendiquée : Japon, 28 juin 1979, n° 80 791/79.**

④① **Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.**

⑦① **Déposant : Société dite : KANSAI PAINT CO., LTD, résidant au Japon.**

⑦② **Invention de : Tetsuo Aihara, Yasuharu Nakayama, Kuninosuke Nakanishi, Yoshio Yamashita et Isao Toyomoto.**

⑦③ **Titulaire : *Idem* ⑦①**

⑦④ **Mandataire : Cabinet Armengaud, Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.**

La présente invention concerne un nouveau produit (composition) de revêtement aqueux, plus précisément un produit de revêtement hydrosoluble ou pouvant se disperser dans l'eau et qui est durcissable à la température
5 ordinaire.

Les produits de revêtement aqueux connus comprennent ou bien une composition aqueuse durcissable par des composés aminés, principalement formée d'un copolymère acrylique d'acide acrylique ou méthacrylique ou de leurs
10 esters, ou bien une composition aqueuse également durcissable par des composés aminés, du type pouvant être cuit à chaud, et qui est principalement formée d'une résine résultant de la fixation d'un alkyle aliphatique tertiaire sur la chaîne latérale glycidylique d'un copolymère acrylique
15 à groupe glycidyle. Ces produits de revêtement durcissent à chaud mais il est en général très difficile de les durcir à la température ordinaire.

Par ailleurs, on connaît aussi certaines compositions de revêtement aqueuses durcissables à la
20 température ordinaire, dans lesquelles la résine hydrosoluble est d'une manière caractéristique une résine alkyde, mais comme celle-ci comporte de nombreux groupes d'esters dans sa chaîne principale, elle s'hydrolyse facilement si elle est maintenue en solution aqueuse, et en particulier
25 en solution aqueuse neutralisable. Les produits de revêtement aqueux comprenant une résine alkyde ont donc généralement le grand inconvénient d'une mauvaise stabilité au stockage, et les pellicules formées avec ces compositions résistent mal à l'eau, aux alcalis, aux agents atmosphériques et intem-
30 périés etc..., et elles n'ont pas les caractéristiques fondamentales qui sont exigées de telles couches de revêtement.

En vue de remédier à ce défaut des résines alkydes, la présente Demanderesse a recherché et étudié des résines solubles ou dispersables dans l'eau, sans grou-
35 pes d'esters hydrolysables dans leur chaîne principale et pouvant durcir à la température ordinaire, et ces études

ont conduit à découvrir qu'une résine hydrosoluble ou dispersable dans l'eau, obtenue par copolymérisation d'un acide à insaturation α, β -éthylénique et d'un monomère insaturé ayant une valeur Q, d'après la théorie Q-e, d'au moins 0,1, avec un monomère modifié par un acide gras, formé par réaction d'un acide gras insaturé à double liaison non-conjuguée avec un ester glycidyle d'un acide à insaturation éthylénique en α, β , puis neutralisation de la résine obtenue avec une base telle que l'ammoniac, une amine ou un composé de métal alcalin pour la rendre soluble ou dispersable dans l'eau, convenait très bien comme composant résineux d'une composition de revêtement aqueuse durcissable à la température ordinaire (voir le brevet des E.U.A. N° 3.988.273).

Comme cette résine hydrosoluble ou dispersable dans l'eau n'a pas de groupes d'esters dans sa chaîne principale, elle résiste bien à l'hydrolyse et donne des produits de revêtement aqueux qui restent très stables au stockage et qui forment des pellicules ayant une excellente résistance à l'eau, aux alcalis, aux agents atmosphériques et intempéries, aux solvants et aux produits chimiques. Un autre avantage est qu'en changeant le type du monomère insaturé à copolymériser, on peut obtenir des compositions de revêtement ayant des caractéristiques variées.

Toutefois, d'un autre point de vue, l'ester glycidyle de l'acide α, β -éthylénique, par exemple acrylate ou méthacrylate de glycidyle, servant à préparer les résines ci-dessus, est d'un prix élevé, et on recherche des matières de remplacement beaucoup moins coûteuses. Une pellicule d'une composition de revêtement aqueuse comprenant cette résine soluble ou dispersable dans l'eau donne satisfaction quand elle est entièrement séchée, mais en général il faut pour cela 4 ou 5 jours à la température ambiante, et si elles ne sont pas tout à fait sèches, ces pellicules résistent mal à l'eau. Or, si l'on sèche une telle pellicule à une température

relativement basse, ordinairement de l'ordre de 100°C par exemple, dans une installation industrielle nécessitant un séchage rapide, le temps de séchage est court et le séchage a tendance à être insuffisant, aussi, quand le revêtement demi-sec est exposé à la pluie à l'extérieur, même pendant une journée seulement, il blanchit. Une telle résine laisse donc encore place à des améliorations.

La présente Demanderesse a ainsi entrepris des recherches poussées pour améliorer la résistance à l'eau des pellicules de la composition de revêtement aqueuse précédente qui ne sont qu'à l'état demi-sec, et elle a ainsi trouvé que la mauvaise résistance à l'eau de ces pellicules est due à l'introduction dans le copolymère d'un hydroxyle secondaire qui se forme nécessairement dans le monomère modifié par l'acide gras par réaction de l'ester glycidique de l'acide α, β -éthylénique avec l'acide gras insaturé à double liaison non-conjuguée. D'autres études ont donc été entreprises en vue d'obtenir une résine hydrosoluble ou dispersable dans l'eau qui ait les excellentes propriétés précédemment indiquées et qui puisse être durcie à la température ordinaire, ceci sans l'ester glycidique d'un acide α, β -éthylénique.

Ces recherches ont finalement conduit à trouver qu'un monomère acrylique modifié par un acide gras, formé par réaction d'un ester hydroxylique de l'acide acrylique ou méthacrylique, à la place de l'ester glycidique d'un acide α, β -éthylénique, avec un acide gras insaturé à deux doubles liaisons non-conjuguées au moins, n'a plus du tout les inconvénients inhérents à l'ester glycidique, et qu'une résine obtenue par copolymérisation du monomère acrylique modifié par l'acide gras avec un acide carboxylique insaturé en α, β et un monomère insaturé ayant une valeur Q, déterminée suivant la théorie Q-e, d'au moins 0,1, se montre très efficace comme composant résineux d'une composition de revêtement aqueuse séchant rapidement et donnant des pellicules qui ont une résistance à l'eau supérieure, même à l'état demi-séché.

La présente invention a ainsi pour objet un produit (composition) de revêtement aqueux qui comprend comme composant filmogène une résine sous une forme hydro-soluble ou dispersable dans l'eau, cette résine étant un
5 copolymère :

(A) d'un monomère acrylique modifié par un acide gras, comprenant le produit de réaction d'un acide gras insaturé à deux doubles liaisons non-conjuguées au moins avec un ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique,

10 (B) d'un acide carboxylique à insaturation éthylénique en α, β , et

(C) d'un monomère insaturé ayant une valeur Q , déterminée suivant la théorie $Q-e$, d'au moins 0,1 .

La théorie "Q-e", dans le présent mémoire
15 descriptif et dans les revendications qui suivent, est une théorie de la constante de vitesse de réaction d'addition d'un monomère avec un radical, qui a été soutenue par T. Alfrey et C. Price en 1947 pour traiter d'une manière systématique la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de composés vinyliques [voir la publication
20 J. Polymer Sci., 2, 101 (1947)]. Cette théorie exprime le rapport de réactivité des monomères, dans les polymérisations ou copolymérisations radicalaires, en fonction de la stabilité de résonance du radical et de l'effet de polarité
25 des monomères. La valeur Q représente le degré de stabilité de résonance et la valeur e une mesure de la charge relative portée par la double liaison. En général, le styrène est pris comme étalon de référence, et on lui attribue une
30 valeur Q de 1,00 et une valeur e de -0,80, et d'après les résultats des copolymérisations on détermine les valeurs Q et e des monomères considérés.

L'acide gras insaturé servant à obtenir le monomère acrylique (A) modifié par cet acide est en particulier un acide monocarboxylique aliphatique linéaire ou ramifié avec au moins deux doubles liaisons, de préférence
35

deux ou trois, non-conjuguées entre elles. Des acides gras appropriés sont ceux ayant d'une manière générale 10 à 24 atomes de carbone, de préférence 14 à 20, et un indice d'iode d'au moins 80, de préférence d'au moins 100, des
5 acides gras d'huiles siccatives ou semi-siccatives à deux doubles liaisons non-conjuguées au moins se montrant particulièrement efficaces.

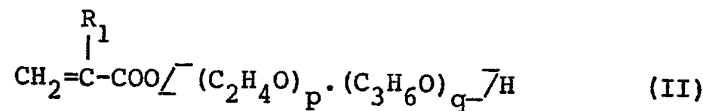
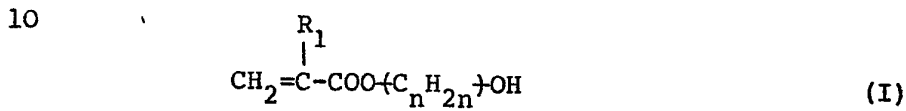
Les acides gras d'huiles siccatives ou semi-siccatives ne peuvent être strictement définis, mais
10 ce sont en général des mono-acides d'huiles ou de graisses d'origine animale ou végétale. Les acides gras d'huiles siccatives sont en général des acides insaturés qui ont un indice d'iode au moins égal à 130, et les acides gras d'huiles semi-siccatives en général des acides insaturés dont l'indice
15 d'iode est compris entre 100 et 130. Des exemples représentatifs de tels acides gras insaturés comprennent ceux des huiles de carthame, de lin, de soja, de sésame, de graines de pavot, de périlla, de chènevis, de pépins de raisin, de maïs, de tallöl, de tournesol, de coton, de noix et de
20 graines d'arbres à gomme, tous ces acides pouvant être utilisés séparément ou en mélanges entre eux.

La proportion de l'acide gras insaturé peut varier beaucoup suivant les caractéristiques de séchage exigées de la présente composition de revêtement aqueuse et
25 suivant les propriétés que l'on demande aux pellicules formées, mais en général cette proportion pourra être avantageusement de 5 à 65 %, de préférence de 10 à 60 %, du poids du copolymère obtenu.

En plus, de cet acide gras insaturé à dou-
30 bles liaisons non-conjuguées, on peut utiliser aussi une petite proportion, de préférence ne dépassant pas 30 % et mieux encore ne dépassant pas 20 %, du poids total des acides gras insaturés, d'un autre acide gras insaturé à doubles liaisons conjuguées, par exemple d'un acide d'huile d'abrasin
35 ou d'oiticica ou d'huile de ricin déshydratée ou encore d'acide gras Hidiene (nom de marque d'un acide gras "conjugué")

fabriqué par Soken Kagaku Co., Ltd., Japon).

L'ester hydroxylique d'acide acrylique ou méthacrylique (parfois appelé ester hydroxylique du type acrylique) que l'on fait réagir avec l'acide gras insaturé
5 précédent pour obtenir le monomère acrylique (A) modifié comprend ceux dont le radical ester a un hydroxyle et de 2 à 24 atomes de carbone, de préférence 2 à 8, des esters hydroxyliques du type acrylique appropriés étant ceux de formule générale (I) ou (II) ci-après



dans lesquelles R_1 représente l'hydrogène ou un méthyle,
15 n est un entier de 2 à 8 et p et q sont chacun le nombre zéro ou un entier de 1 à 8, avec la condition que la somme $p + q$ soit comprise entre 1 et 8.

Des esters hydroxyliques du type acrylique préférés pour l'exécution de cette invention sont des
20 acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyles de formule (I) ci-dessus, et principalement l'acrylate et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou de 2-hydroxy-propyle.

On peut généralement préparer le monomère
25 acrylique (A) modifié par l'acide gras en faisant réagir l'acide gras insaturé avec l'ester hydroxylique du type acrylique en présence d'un catalyseur d'estérification, facultativement dans un solvant inerte, réaction qui est ordinairement effectuée à des températures d'environ 100 à
30 180°C, de préférence de l'ordre de 120 à 160°C, et généralement pendant une durée d'environ une demi-heure à 9 heures,

ordinairement de l'ordre de 1 à 6 heures.

La proportion de l'ester hydroxylique du type acrylique est en général de 0,5 à 1,9 mole, de préférence de 1 à 1,5 mole, par mole de l'acide gras insaturé.

5 Des exemples du catalyseur d'estérification pour cette réaction sont l'acide sulfurique, le sulfate d'aluminium, l'hydrogéné-sulfate de potassium, l'acide p-toluène-sulfonique, l'acide chlorhydrique, le sulfate de méthyle et l'acide phosphorique, et la propor-
10 tion de ce catalyseur sera d'ordinaire d'environ 0,001 à 2 % en poids, de préférence d'environ 0,05 à 1 %, par rapport à l'ensemble de l'acide gras insaturé et de l'ester acrylique hydroxylique.

Le solvant inerte facultativement ajouté
15 sera de préférence un solvant organique non-miscible à l'eau, pouvant être chauffé à reflux jusqu'à 180°C, qui peut être par exemple un hydrocarbure aromatique tel que le benzène, le toluène ou un xylène, ou encore un hydrocarbure aliphatique comme l'heptane, l'hexane ou l'octane.

20 Il est avantageux d'inhiber la polymérisation de l'ester acrylique hydroxylique, et de l'ester acrylique modifié par l'acide gras qui se forme, par une addition au milieu réactionnel d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'hydroquinone, le méthoxyphénol, le
25 tert-butyl-catéchol ou la benzoquinone, suivant les nécessités.

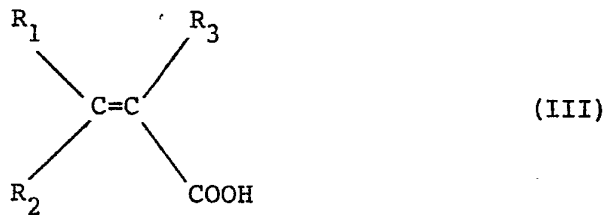
Dans cette réaction, il se produit une estérification entre le groupe hydroxylique de l'ester acrylique et le groupe carboxylique de l'acide gras insaturé.

30 Le monomère acrylique modifié par l'acide gras (A) peut être constitué essentiellement par l'ester de type acrylique formé auquel l'acide gras insaturé a été lié par estérification, mais il peut comprendre aussi de petites proportions de l'acide gras insaturé ou de l'ester
35 acrylique hydroxylique n'ayant pas réagi. Toutefois, la proportion d'acide gras insaturé n'ayant pas réagi ne devra

pas être supérieure à 40 % en poids, de préférence à 10 %, de la totalité du monomère (A), et celle de l'ester acrylique hydroxylique ne devra pas être supérieure à 30 % en poids, de préférence à 15 %, de la totalité du monomère (A).

5 Le monomère acrylique modifié par l'acide gras (A) ainsi obtenu peut en général avoir un indice d'acide ne dépassant pas 80, et de préférence ne dépassant pas 20.

L'acide carboxylique (B) à insaturation éthylénique en α, β peut être un acide mono- ou poly-carboxylique
 10 aliphatique avec une double liaison susceptible de donner lieu à une polymérisation d'addition entre l'atome de carbone auquel est lié le groupe carboxylique et l'atome de carbone voisin, des acides α, β -éthyléniques appropriés étant ceux en C_3 à C_8 , en particulier en C_3 à C_5 , avec un ou deux
 15 groupes carboxyliques, et comprenant ceux de formule générale



20 dans laquelle R_1 représente l'hydrogène ou un alkyle inférieur, R_2 l'hydrogène, un alkyle inférieur ou un carboxyle, et R_3 l'hydrogène, un alkyle inférieur ou un carboxyalkyle inférieur, avec la condition que si R_2 est un groupe carboxylique, R_3 ne soit pas un carboxyalkyle inférieur.

25 A propos de cette formule (III), on entend par "alkyle inférieur" un groupe alkylé n'ayant pas plus de 4 atomes de carbone, et de préférence le groupe méthyle.

Il faut souligner que l'expression "acide carboxylique à insaturation éthylénique en α, β " (ou acide
 30 carboxylique α, β -éthylénique) englobe aussi dans le présent mémoire et dans les revendications qui suivent les anhydrides d'acides polycarboxyliques α, β -éthyléniques à deux groupes carboxyliques ou plus .

Des exemples particuliers d'un tel acide carboxylique α, β -éthylénique comprennent les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et l'acide fumarique, les acides acrylique et méthacrylique étant cependant préférables. Tous ces acides carboxyliques peuvent être employés séparément ou en mélanges entre eux.

Aucune condition particulière n'est imposée au monomère insaturé (C) ayant une valeur Q, déterminée suivant la théorie Q-e, d'au moins 0,1, pour lequel il y a un grand choix suivant les propriétés et les caractéristiques recherchées pour le produit de revêtement aqueux final, mais en général conviennent bien des monomères dont la valeur Q est comprise entre 0,1 et 5.

Des exemples représentatifs du monomère insaturé (C) sont donnés ci-après.

a) Esters de l'acide acrylique ou méthacrylique esters acryliques en C_1-C_{18} de l'acide acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle ou lauryle ; acrylate et méthacrylate de glycidyle ; esters alcoxyalkyliques en C_2-C_{12} de l'acide acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates et méthacrylates de méthoxybutyle, de méthoxyéthyle ou d'éthoxybutyle ; acrylate et méthacrylate d'allyle ; esters hydroxyalkyliques en C_2-C_8 de l'acide acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle ; esters mono- ou di- $(C_1-C_{10}$ alkyl)aminoalkyliques de l'acide acrylique ou méthacrylique comme l'acrylate et le méthacrylate de diéthylaminoéthyle ou de méthylaminoéthyle ; et enfin esters alcényloxyalkyliques en C_5-C_{12} de l'acide acrylique ou méthacrylique, par exemple l'acrylate et le méthacrylate d'allyloxyéthyle.

(b) Composés vinyl-aromatiques
styrène, α -méthylstyrène, vinyl-toluène,
p-chloro-styrène et vinylpyridine.

5 (c) Composés dioléfiniques
butadiène, isoprène et chloroprène.

(d) Amides des acides acrylique et méthacrylique
acrylamide, N-méthylol-acrylamide et
N-butoxy-méthyl-acrylamide.

10 (e) Autres monomères insaturés
acrylonitrile, méthacrylonitrile et méthyl-
isopropényl-cétone.

Tous ces monomères insaturés peuvent être
employés séparément ou en mélanges entre eux.

15 Mais parmi eux les acrylates et méthacryla-
tes (a), ainsi que les composés vinyl-aromatiques (b),
sont préférables, et spécialement les esters alkyliques en
 C_1-C_{12} de l'acide acrylique ou méthacrylique, ainsi que
le styrène, l' α -méthylstyrène et le vinyltoluène.

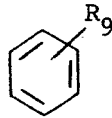
20 Dans l'exécution de la présente invention,
on copolymérise entre eux le monomère acrylique modifié par
l'acide gras (A), l'acide carboxylique α, β -éthylénique (B)
et le monomère insaturé (C), copolymérisation qui peut se
faire par une méthode en elle-même connue pour former des
25 copolymères acryliques, par exemple par une technique de
polymérisation en solution, en émulsion ou en suspension.

Les proportions des trois composants à
copolymériser peuvent être variables suivant les propriétés
recherchées pour la composition de revêtement aqueuse finale,
mais néanmoins des proportions appropriées, rapportées au
30 poids total des trois composants, sont de 7 à 94 % en poids,
de préférence de 15 à 80 %, pour le monomère acrylique
modifié (A), de 5 à 20 %, de préférence de 7 à 15 %, pour
l'acide carboxylique α, β -éthylénique (B), et de 1 à 88 %,
de préférence de 13 à 78 %, pour le monomère insaturé (C).

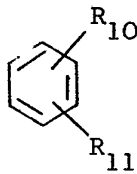
Il est avantageux de conduire la polymérisation par une méthode en solution, en faisant réagir les trois composants dans un solvant inerte approprié en présence d'un catalyseur de polymérisation, ordinairement à une température d'environ 0 à 180°C, de préférence de l'ordre de 40 à 170°C, pendant une durée d'environ 1 à 20 heures, de préférence de l'ordre de 6 à 10 heures.

Il est souhaitable que le solvant puisse dissoudre le copolymère formé et qu'il se mélange à l'eau pour empêcher une gélification au cours de la réaction, et des solvants qu'il n'est pas nécessaire d'éliminer après la copolymérisation, et qui peuvent ainsi servir à préparer la composition de revêtement aqueuse, conviennent particulièrement bien. Des exemples de tels solvants comprennent ceux du type Cellosolve de formule $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_4$ (R_4 représentant l'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$), comme l'éthylène-glycol, le butyl Cellosolve et l'éthyl Cellosolve ; des solvants du type carbitol de formule $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_4$ (R_4 ayant la même signification que ci-dessus), tels que le diéthylène-glycol, le méthyl-carbitol et le butyl-carbitol ; des solvants du type glyme de formule $\text{R}_5\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_6$ (R_5 et R_6 étant chacun alkyle en C_1 à C_3), tels que l'éther diméthylrique de l'éthylène-glycol ; des solvants du type diglyme de formule $\text{R}_5\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OR}_6$ (R_5 et R_6 ayant les mêmes significations que précédemment), comme l'éther diméthylrique du diéthylène-glycol ; des solvants du type de l'acétate de Cellosolve de formule $\text{R}_7\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OCO-CH}_3$ (R_7 représentant l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle), tels que le monoacétate d'éthylène-glycol et l'acétate de méthyl Cellosolve ; des solvants alcooliques de formule R_8OH (R_8 étant un alkyle en C_1 à C_4), comme l'éthanol et le propanol ; ainsi que d'autres solvants tels que le diacétone-alcool, le dioxanne, le tétrahydrofurane, l'acétone, le diméthylformamide et le 3-méthoxy-3-méthyl-butanol.

On peut aussi choisir des solvants inertes non-miscibles à l'eau, de préférence dont le point d'ébullition ne dépasse pas 250°C pour qu'après la réaction de polymérisation ils puissent être facilement éliminés par
 5 distillation à la pression atmosphérique ou sous pression réduite, des exemples de tels solvants non-miscibles à l'eau comprenant des hydrocarbures aromatiques de formule



10 R_9 représentant l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_4 , ou encore de formule



R_{10} et R_{11} représentant chacun un alkyle en C_1 à C_4 ,
 15 tels que le toluène et les xylènes ; des esters de formule $R_{12}-COO-R_{13}$ (R_{12} étant un alkyle en C_1 à C_6 et R_{13} un alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe cyclohexyle), comme le formiate d'éthyle, l'acétate de butyle et l'acétate de cyclohexyle ; des cétones de formule $R_{14}R_{15}C=O$ (R_{14} et R_{15}
 20 représentant chacun un alkyle en C_1 à C_8 ou formant ensemble un alkylène en C_4 à C_{12}) comme la méthyl-éthyl-cétone et la cyclohexanone ; des éthers $R_{14}-O-R_{15}$ (R_{14} et R_{15} ayant les mêmes significations que ci-dessus), comme l'éther éthylique et l'éther hexylique ; ainsi que des alcools
 25 $R_{16}OH$ (R_{16} étant un alkyle en C_5 à C_{11}), comme l'hexanol.

La proportion du solvant peut être de 15 à 90 %, de préférence de 20 à 80 %, du poids total des trois comonomères.

Le catalyseur de polymérisation peut être l'un quelconque des inducteurs radicalaires pouvant être employés dans des polymérisations radicalaires usuelles, tels que par exemple composés azoïques, composés peroxydés, sulfures, sulfines, acides sulfiniques, composés diazoïques, composés à groupe nitroso, systèmes rédox et rayonnements ionisants.

La copolymérisation est avantageusement conduite de manière que le copolymère obtenu ait une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 500 à 80.000, de préférence de l'ordre de 1.000 à 50.000.

Le copolymère aura avantageusement un indice d'acide ordinairement de 5 à 250, de préférence de 20 à 150.

On rend ensuite le copolymère formé hydrosoluble ou dispersable dans l'eau, tel quel ou après avoir éliminé le solvant, ce que l'on peut faire d'une manière usuelle en neutralisant ses groupes carboxyliques avec un agent de neutralisation connu, des agents utilisables comprenant des bases organiques ou inorganiques comme l'ammoniac, des amines et les hydroxydes, carbonates et bicarbonates de métaux alcalins. Des exemples d'amines sont des alkylamines et des alcanolamines, primaires, secondaires ou tertiaires, ainsi que des cycloalkylamines, tandis que des exemples d'hydroxydes de métaux alcalins sont ceux de potassium et de sodium, et des exemples de carbonates ou bicarbonates de métaux alcalins sont les carbonates de potassium et de sodium et le bicarbonate de sodium, les hydroxydes de potassium et de sodium étant particulièrement préférables.

La neutralisation peut se faire facilement de la manière habituelle par addition de l'agent ou d'une solution aqueuse de celui-ci au copolymère formé ou à sa solution, en général dans une proportion de 0,1 à 2 équivalents, de préférence de 0,3 à 1 équivalent, par rapport aux groupes carboxyliques du copolymère.

Avec le copolymère qui a été ainsi rendu soluble ou dispersable dans l'eau, on forme une solution ou une dispersion aqueuse à teneur en résine en général de 5 à 90 % en poids, de préférence de 10 à 60 %, qui peut
5 alors être employée comme composant filmogène d'une composition de revêtement aqueuse selon cette invention.

Si cela est nécessaire, les présentes compositions de revêtement peuvent en outre contenir un ou plusieurs types d'additifs choisis par exemple parmi des
10 pigments de charge et pigments colorants, siccatifs (par exemple naphténate de cobalt ou de plomb), agents antirouille, matières absorbant l'ultraviolet, agents surfactifs, antiseptiques etc..., l'addition de siccatifs pouvant améliorer beaucoup le séchage des pellicules de la composition.
15

Les compositions de revêtement aqueuses selon cette invention, que l'on vient de décrire, ont une stabilité supérieure au cours de longues périodes de stockage, et les pellicules qu'elles forment sèchent rapidement et ont une excellente résistance à l'eau, aux
20 agents atmosphériques et intempéries, aux alcalis, aux solvants et aux produits chimiques, et encore d'autres propriétés intéressantes, et en choisissant convenablement le monomère insaturé polymérisable (C) pour former le copolymère, on peut obtenir des compositions à caractéristiques
25 variées.

Le copolymère qui a été rendu soluble ou dispersable dans l'eau, comme il a été dit, a une excellente propriété de surfactif, et on peut préparer une émulsion
30 de résine durcissable par oxydation, ayant une bonne stabilité et formant des pellicules d'excellente qualité, en utilisant un tel copolymère hydrosoluble ou dispersable dans l'eau comme émulsionnant dans la polymérisation en émulsion de monomères vinyliques tels que des composés
35 vinyl-aromatiques (par exemple le styrène), ainsi que d'acrylates ou de méthacrylates (par exemple les acrylates

et méthacrylates d'éthyle, de butyle ou de propyle). Les compositions de revêtement aqueuses selon cette invention comprennent donc aussi de telles émulsions de résines formées par polymérisation en émulsion.

5 Les présentes compositions aqueuses peuvent être diluées à l'eau suivant les nécessités. Les pellicules qu'elles donnent sur des articles divers durcissent suffisamment bien à la température ordinaire, mais si l'on veut on peut aussi les durcir à chaud.

10 Comme ces compositions durcissent suffisamment à la température ordinaire, elles peuvent être employées comme peintures polyvalentes ou universelles pour le revêtement de meubles, bâtiments etc..., et comme en outre elles peuvent également durcir à chaud, elles sont
15 utilisables aussi comme peintures industrielles pour le revêtement de machines, véhicules, etc...

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer la présente invention, exemples dans lesquels, à moins d'indication contraire, toutes les parties et tous
20 les pourcentages de matières indiqués sont donnés en poids.

EXEMPLE 1 :

(A) On charge un récipient de réaction avec les matières suivantes :

25	Acide gras d'huile de carthame	2240 parties
	Hydroquinone	1,3 partie
	Sulfate de méthyle	2,6 parties
	Toluène	144 parties.

Tout en agitant on porte le mélange à 120°C puis on lui ajoute goutte à goutte à 120°C, en 2 heures,
30 un mélange des matières suivantes :

	Méthacrylate d'hydroxyéthyle	1300 parties
	Hydroquinone	2,6 parties
	Sulfate de méthyle	5,6 parties
	Toluène	234 parties.

On chauffe à 150°C tout en éliminant l'eau formée par la condensation, et on maintient le mélange à 150°C pendant 5 heures jusqu'à ce que le produit formé ait un indice d'acide de 8,7, puis on abaisse la pression dans l'appareil et on élimine le toluène par distillation sous pression réduite jusqu'à ce que la quantité de matière restante représente 95 %. On obtient ainsi un monomère acrylique modifié par un acide gras, ayant une viscosité Gardner D⁺.

(B) On met 400 parties de n-butyl Cellosolve dans un réacteur, on porte à 120°C et on ajoute goutte à goutte en 2 heures environ un mélange des matières suivantes :

Monomère acrylique modifié par l'acide gras obtenu en (A) ci-dessus	532 parties
Styrène	146 parties
Méthacrylate de n-butyle	46 parties
Acide acrylique	103 parties
Azo-bis-diméthylvaléronitrile	32 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans l'appareil et en maintenant la température à 120°C. Une heure après cette addition on ajoute 6,4 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, et 2 heures après on ajoute encore 6,4 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, puis on maintient le mélange à 120°C pendant 2 heures. On élimine alors par distillation sous pression réduite les monomères n'ayant pas réagi ainsi que le n-butyl Cellosolve jusqu'à ce que la matière restante représente 75 %, ce qui donne un copolymère ayant un indice d'acide de 83,0, une viscosité Gardner Y-Z en solution à 60 % dans le n-butyl Cellosolve, et un pic de masse moléculaire de 9.000, déterminé par chromatographie de passage (imprégnation) sur gel (toutes les masses moléculaires qui sont indiquées ci-après ont été déterminées par la même méthode).

On neutralise ce copolymère avec environ 0,8 équivalent de triéthylamine et 0,2 équivalent d'ammoniac aqueux à 28 % par rapport aux groupes carboxyliques, puis on mélange la solution aqueuse ainsi obtenue avec le pigment et les siccatifs du tableau I ci-après, dans les proportions indiquées, que l'on disperse dans un appareil de conditionnement de peintures, pour former une composition de revêtement aqueuse.

On ajoute de l'eau à cette composition pour ajuster sa viscosité à 70 KU (viscosimètre Krebs-Stormer) et on l'applique sur une tôle d'acier doux au moyen d'un enducteur à baguette en une pellicule d'environ 40 microns d'épaisseur, que l'on sèche à 100°C pendant 30 minutes puis que l'on maintient pendant 2 heures à 20°C dans une atmosphère à 75 % d'humidité.

Les résultats des essais effectués sur cette pellicule pour déterminer ses propriétés sont groupés dans le tableau I.

EXEMPLE 2 :

(A) Dans la formule de l'exemple 1 (A) ci-dessus on remplace l'acide gras d'huile de carthame par de l'acide gras d'huile de lin, les autres ingrédients et leurs proportions restant les mêmes, et on exécute la réaction d'estérification à 150°C pendant 5 heures, ce qui donne un produit ayant un indice d'acide de 5,9. On élimine le toluène par distillation sous pression réduite pour que la quantité de matière restante représente 95 %, ce qui donne un monomère acrylique modifié par l'acide gras, ayant une viscosité Gardner A.

(B) Dans un récipient de réaction on met 300 parties de n-butyl Cellosolve, on porte à 120°C et on ajoute goutte à goutte en 2 heures environ le mélange des matières suivantes :

	Monomère acrylique modifié par l'acide gras	
35	obtenu ci-dessus en (A)	399 parties
	Styrène	110 parties

Méthacrylate de n-butyle	35 parties
Acide acrylique	77 parties
Azo-bis-diméthylvaléronitrile	30 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans
 5 le réacteur et en maintenant la température à 120°C. Une heure
 après cette addition on ajoute 4,8 parties d'azo-bis-isobutyro-
 nitrile, deux après on ajoute encore 4,8 parties d'azo-bis-
 isobutyronitrile et on maintient le mélange à 120°C pendant
 2 heures, puis on élimine par distillation sous pression
 10 réduite les monomères n'ayant pas réagi ainsi que le n-butyl
 Cellosolve pour que la quantité de matière restante re-
 présente 75 %, ce qui donne un copolymère ayant un indice
 d'acide de 81,7, une viscosité Gardner Y-Z en solution à 60 %
 dans le n-butyl Cellosolve, et une masse moléculaire de
 15 8.800.

On traite ensuite ce copolymère de la même
 manière que dans l'exemple 1 pour préparer une composition
 de revêtement aqueuse que l'on applique et que l'on sèche
 comme dans l'exemple 1, et on soumet la pellicule formée
 20 aux essais, dont les résultats sont donnés au tableau I.
 EXEMPLE 3 :

(A) On procède à l'estérification comme dans
 l'exemple 1, sauf que le sulfate de méthyle est remplacé
 par l'acide p-toluène-sulfonique. On poursuit la réaction
 25 pendant 8 heures à 150°C, ce qui donne un produit ayant un
 indice d'acide de 6,0, puis on élimine le toluène par dis-
 tillation sous pression réduite pour que la quantité de
 matière restante représente 95 %, ce qui donne un monomère
 acrylique modifié par l'acide gras, ayant une viscosité
 30 Gardner D.

(B) On met dans un réacteur 600 parties de
 n-butyl Cellosolve, on porte à 120°C et on ajoute goutte à
 goutte en 2 heures un mélange des matières suivantes :

Monomère acrylique modifié par l'acide gras obtenu ci-dessus en (A)	399 parties
Styrène	110 parties

Méthacrylate de n-butyle	35 parties
Acide acrylique	77 parties
Azo-bis-diméthylvaléronitrile	24 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans le
 5 réacteur et en maintenant la température à 120°C. Une heure
 après cette addition on ajoute 4,8 parties d'azo-bis-isobuty-
 ronitrile, deux heures après on ajoute encore 4,8 parties
 d'azo-bis-isobutyronitrile, puis on maintient le mélange à
 120°C pendant 2 heures et on élimine ensuite par distillation
 10 sous pression réduite les monomères n'ayant pas réagi ainsi
 que le n-butyl Cellosolve pour que la quantité de matière
 restante représente 75 %. On obtient ainsi un copolymère
 ayant un indice d'acide de 81,7, une viscosité Gardner X en
 solution à 60 % dans le n-butyl Cellosolve, et une masse
 15 moléculaire de 8.500.

On forme une composition de revêtement
 aqueuse en traitant ce copolymère comme dans l'exemple 1,
 composition que l'on applique et que l'on sèche de la
 même manière que dans l'exemple 1, et on soumet la pellicule
 20 aux essais, dont les résultats sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 4 :

(A) On met dans un réacteur le mélange des ma-
 tières suivantes, que l'on chauffe à 120°C tout en agitant :

25	Acide gras d'huile de lin	2240 parties
	Hydroquinone	1,2 partie
	Sulfate de méthyle	2,5 parties
	Heptane	138 parties

puis on ajoute goutte à goutte, à 120°C, le mélange des
 matières suivantes :

30	Acrylate d'hydroxyéthyle	1160 parties
	Hydroquinone	2,5 parties
	Sulfate de méthyle	7,3 parties
	Toluène	225 parties

On chauffe le mélange à 150°C tout en éliminant l'eau formée par la condensation, et on poursuit la réaction à 150°C pendant 7 heures jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit formé atteigne 8,7. On abaisse alors la pression dans le réacteur et on élimine le solvant par distillation sous pression réduite jusqu'à ce que la quantité de matière restante représente 95 %, ce qui donne un monomère acrylique modifié par l'acide gras, ayant une viscosité Gardner A₂.

10 (B) On met dans un réacteur 1.000 parties de n-butyl Cellosolve, on porte à 105 °C et on ajoute goutte à goutte, en 2 heures environ, le mélange des matières suivantes:

Monomère modifié par l'acide gras

15	obtenu ci-dessus en (A)	1278 parties
	Styrène	402 parties
	Méthacrylate de n-butyle	128 parties
	Acide acrylique	258 parties
	Azo-bis-diméthylvaléronitrile	80 parties

20 tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans le réacteur et en maintenant la température à 105°C. Une heure après cette addition on ajoute 16 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, deux heures après on ajoute encore 16 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, on maintient le mélange
 25 à 105°C pendant 2 heures puis on élimine par distillation sous pression réduite les monomères n'ayant pas réagi ainsi que le n-butyl Cellosolve pour que la quantité de matière restante représente 75 %. On obtient ainsi un copolymère ayant un indice d'acide de 84,2, une viscosité Gardner X-Y
 30 en solution à 60 % dans le n-butyl Cellosolve, et une masse moléculaire de 8.000.

En traitant ce copolymère comme dans l'exemple 1 on forme une composition de revêtement aqueuse que l'on applique et que l'on sèche de la même manière que dans
 35 l'exemple 1, et on soumet la pellicule aux essais, dont les

résultats sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 5 :

(A) On met dans un réacteur le mélange des matières suivantes et tout en agitant on chauffe à 120°C :

5	Acide gras de tallöl	2240 parties
	Hydroquinone	1,3 partie
	Sulfate de méthyle	2,6 parties
	Toluène	144 parties

10 puis on ajoute goutte à goutte en 2 heures, à 120°C, le mélange des matières suivantes :

	Méthacrylate d'hydroxyéthyle	1300 parties
	Hydroquinone	2,6 parties
	Sulfate de méthyle	5,6 parties
15	Toluène	234 parties

On chauffe le mélange à 150°C tout en éliminant l'eau formée par la condensation et on fait réagir le mélange à 150°C pendant 5 heures 1/2, ce qui donne un produit ayant un indice d'acide de 5,6. On abaisse alors la
 20 pression dans l'appareil pour éliminer le toluène par distillation sous pression réduite jusqu'à ce que la quantité de matière restante représente 95 %, ce qui donne un monomère acrylique modifié par l'acide gras, ayant une viscosité Gardner A-B.

25 (B) On met dans un réacteur 300 parties de n-butyl Cellosolve qu'on porte à 120°C et on ajoute goutte à goutte, en 2 heures environ, le mélange des matières suivantes :

30	Monomère acrylique modifié par l'acide gras obtenu ci-dessus en (A)	399 parties
	Méthacrylate d'éthyle	130 parties
	Acide méthacrylique	92 parties
	Azo-bis-diméthylvaléronitrile	30 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans l'appareil et en maintenant la température à 120°C.

Après cette addition on ajoute 4,8 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, deux heures après on ajoute encore 4,8 parties d'azo-bis-isobutyronitrile et on maintient le mélange à 120°C pendant 2 heures, puis on élimine par distillation sous pression réduite les monomères qui n'ont pas réagi ainsi que le n-butyl Cellosolve pour que la quantité de matière restante représente 75 %. On obtient ainsi un copolymère ayant un indice d'acide de 81,7, une viscosité Gardner Y-Z en solution à 60 % dans le n-butyl Cellosolve et une masse moléculaire de 8.300.

En traitant ce copolymère comme dans l'exemple 1 on en forme une composition de revêtement aqueuse que l'on applique et que l'on sèche de la même manière que dans l'exemple 1, et on soumet aux essais la pellicule formée, essais dont les résultats sont donnés au tableau I.

EXEMPLE 6 :

(A) On met dans un réacteur un mélange des matières suivantes que l'on porte à 120°C tout en agitant :

20	Acide gras d'huile de soja	2240 parties
	Hydroquinone	1,3 partie
	Sulfate de méthyle	2,6 parties
	Toluène	144 parties

puis on ajoute goutte à goutte à 120°C, en 2 heures, le mélange des matières suivantes :

25	Méthacrylate d'hydroxyéthyle	1300 parties
	Hydroquinone	2,6 parties
	Sulfate de méthyle	5,6 parties
	Toluène	234 parties

On chauffe à 150°C tout en éliminant l'eau formée par la condensation et on poursuit la réaction pendant 6 heures à 150°C, ce qui forme un produit ayant un indice d'acide de 5,4. On abaisse alors la pression pour éliminer le toluène par distillation sous pression réduite jusqu'à ce que la quantité de matière restante représente 95 %,

ce qui donne un monomère acrylique modifié par l'acide gras, ayant une viscosité Gardner A.

(B) On met dans un réacteur 300 parties de n-butyl Cellosolve que l'on chauffe à 120°C, et on ajoute
5 goutte à goutte en 2 heures environ un mélange des matières suivantes :

	Monomère acrylique modifié par l'acide gras obtenu ci-dessus en (A)	399 parties
	Méthacrylate de méthyle	100 parties
10	Méthacrylate de 2-éthylhexyle	30 parties
	Acide méthacrylique	92 parties
	Azo-bis-diméthylvaléronitrile	30 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans l'appareil et en maintenant la température à 120°C.

15 Une heure après cette addition on ajoute 4,8 parties d'azo-bis-isobutyronitrile, deux après on ajoute encore 4,8 parties d'azo-bis-isobutyronitrile et on maintient le mélange à 120°C pendant 2 heures. On élimine alors par distillation sous pression réduite les monomères qui n'ont
20 pas réagi ainsi que le n-butyl Cellosolve pour que la quantité de matière restante représente 75 %, ce qui donne un copolymère ayant un indice d'acide de 82,5, une viscosité Gardner Y en solution à 60 % dans le n-butyl Cellosolve, et une masse moléculaire de 9.000.

25 En traitant ce copolymère comme dans l'exemple 1 on en forme une composition de revêtement aqueuse que l'on applique et que l'on sèche de la même manière que dans l'exemple 1, et on soumet la pellicule aux essais, dont les résultats sont donnés au tableau I.

30 EXEMPLE 7 :

On charge un réacteur de 213 parties de la solution du copolymère obtenue à l'exemple 1 (B), 3 parties de n-butyl Cellosolve, 763 parties d'eau et 22,7 parties de triéthylamine, et on agite ce mélange pendant environ 30 mi-
35 nutes pour former une solution aqueuse du copolymère à laquelle

on ajoute alors une solution de 1 partie de persulfate d'ammonium dans 20 parties d'eau puis un mélange de 406 parties de méthacrylate de n-butyle et 8 parties de diacrylate de 1,6-hexane-diol. On agite le mélange à la température ordinaire pendant environ 40 minutes et en élevant progressivement la température il se produit une réaction exothermique aux environs de 65°C. Quand le dégagement de chaleur a cessé on poursuit la réaction pendant encore 2 heures, ce qui donne une émulsion à 40 % de matières solides.

On mélange 7 parties de cette émulsion avec 3 parties de la composition de revêtement aqueuse obtenue à l'exemple 1, et en traitant le mélange comme dans cet exemple, on forme une composition de revêtement aqueuse que l'on applique et que l'on sèche de la même manière qu'à l'exemple 1, et on soumet la pellicule aux essais, dont les résultats sont donnés au tableau I.

EXEMPLE COMPARATIF 1 :

(A) On met dans un réacteur un mélange des matières suivantes que l'on maintient entre 140 et 150°C tout en agitant pour en former un produit d'addition :

Acide gras d'huile de carthame	236 parties
Méthacrylate de glycidyle	119 parties
Hydroquinone	0,4 partie
Bromure de tétraéthyl-ammonium	0,2 partie

On suit la réaction d'addition entre le groupe époxy et le groupe carboxyle en déterminant les groupes carboxyle restants, quatre heures environ étant nécessaires pour que la réaction soit totale.

(B) On met dans un réacteur 100 parties de n-butyl Cellosolve qu'on porte à 120°C, et on ajoute goutte à goutte, en 2 heures environ, le mélange des matières suivantes :

Produit d'addition obtenu ci-dessus

	en (A)	40 parties
	Styrène	23 parties
	Méthacrylate de n-butyle	24 parties
5	Acide acrylique	13 parties
	Azo-bis-méthylvaléronitrile	5 parties

tout en agitant, en faisant passer un courant d'azote dans
 le réacteur et en maintenant la température à 120°C. Une
 heure après cette addition on ajoute 1 partie d'azo-bis-
 isobutyronitrile, 2 heures après on ajoute encore 1 partie
 10 d'azo-bis-isobutyronitrile et on maintient le mélange pen-
 dant 3 heures à 120°C, puis on élimine par distillation
 sous pression réduite les monomères qui n'ont pas réagi ainsi
 que le n-butyl Cellosolve pour que la quantité de matière res-
 tante représente 75 %. On obtient ainsi un copolymère ayant
 15 un indice d'acide de 81,3, une viscosité Gardner Y en solu-
 tion à 60 % dans le n-butyl Cellosolve, et une masse molé-
 culaire de 9.000.

En traitant ce copolymère comme à l'exem-
 ple 1 on en forme une composition de revêtement aqueuse
 20 que l'on applique et que l'on sèche de la même manière
 que dans l'exemple 1, et on soumet aux essais la pellicule
 formée, essais dont les résultats sont donnés au tableau I.

EXEMPLE COMPARATIF 2 :

On prépare une composition de revêtement
 25 aqueuse de la même manière que dans l'exemple 7, mais en
 utilisant comme émulsionnant la solution du copolymère ob-
 tenue dans l'exemple comparatif 1 à la place de la solution
 obtenue dans l'exemple 1 (B). On applique cette composition
 et on la sèche comme dans l'exemple 1 puis on soumet la
 30 pellicule formée aux essais, dont les résultats sont donnés
 au tableau I.

(*1) : Les proportions des additifs sont des parties pondérales pour 100 parties de la résine solide, et celles des siccatifs sont données en métal.

(*2) : Les méthodes d'essais pour déterminer les
5 caractéristiques des pellicules sont les suivantes :

Dureté : dureté au crayon

Brillant : réflectance spéculaire à 60°

Essai d'adhérence : On forme par incision
de la pellicule de revêtement
10 100 carrés de 1 mm², on fixe un
ruban adhésif de Cellophane sur
la surface découpée puis on l'ar-
rache vivement.

Résistance à l'eau : On plonge une éprouvette
15 dans de l'eau ordinaire puis on
la soumet à un examen visuel.

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

1.- Produit (composition) de revêtement aqueux comprenant comme composant filmogène une résine sous une forme hydrosoluble ou dispersable dans l'eau, cette
5 résine étant un copolymère :

(A) d'un monomère acrylique modifié par un acide gras, comprenant le produit de réaction d'un acide gras insaturé à deux doubles liaisons non-conjuguées au moins avec un ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique,

10 (B) d'un acide carboxylique à insaturation éthylénique en α, β , et

(C) d'un monomère insaturé ayant une valeur Q, déterminée suivant la théorie Q-e, d'au moins 0,1.

2.- Composition selon la revendication 1,
15 dans laquelle l'acide gras insaturé est un acide monocarboxylique aliphatique linéaire ou ramifié.

3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'acide gras insaturé a de 10 à 24 atomes de carbone.

20 4.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'acide gras insaturé a un indice d'iode au moins égal à 80.

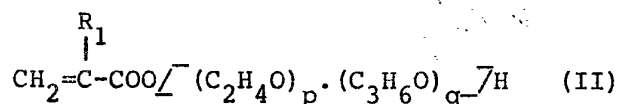
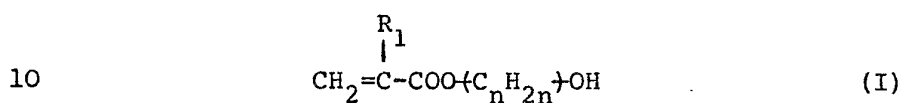
5.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'acide gras insaturé
25 est un acide d'une huile siccativante ou semi-siccativante.

6.- Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'acide gras d'huile siccativante est choisi parmi les acides des huiles de carthame, de lin, de soja, de sésame, de graines de pavot, de périlla, de chènevis,
30 de pépins de raisin, de maïs, de tallöl, de tournesol, de coton, de noix et de grains d'arbres à gomme.

7.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion de l'acide gras insaturé est de 5 à 65 % du poids du copoly-
35 mère.

8.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique a de 2 à 24 atomes de carbone et un groupe hydroxyle dans le radical ester.

5 9.- Composition selon l'une quelconque de revendications précédentes, dans laquelle l'ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique est choisi parmi des composés de formules suivantes



dans lesquelles R_1 représente l'hydrogène ou un méthyle, n est un entier de 2 à 8, et p et q sont chacun le nombre
15 zéro ou un entier de 1 à 8, avec la condition que la somme $p + q$ soit comprise entre 1 et 8.

10.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique est choisi parmi
20 les acrylates et méthacrylates de 2-hydroxyéthyle ou de 2-hydroxypropyle.

11.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le produit de réaction (A) est obtenu par réaction de 1 mole de
25 l'acide gras insaturé avec 0,5 à 1,9 mole de l'ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique.

12.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'acide carboxylique α, β -éthylénique a de 3 à 8 atomes de carbone
30 et 1 ou 2 groupes carboxyliques.

13.- Composition selon la revendication 12, dans laquelle l'acide carboxylique α, β -éthylénique est choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique et fumarique et l'anhydride maléique.

5 14.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère insaturé (C) a une valeur Q comprise entre 0 et 5.

10 15.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère insaturé (C) est choisi parmi des esters des acides acrylique et méthacrylique et des composés vinyl-aromatiques.

15 16.- Composition selon la revendication 15, dans laquelle le monomère insaturé (C) est choisi parmi des esters alkyliques en C_1-C_{18} de l'acide acrylique ou méthacrylique, le styrène, l' α -méthylstyrène et le vinyl-toluène.

20 17.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère comprend 7 à 94 % en poids du monomère acrylique modifié par l'acide gras (A), 5 à 20 % de l'acide carboxylique α, β -éthylénique (B) et 1 à 88 % du monomère insaturé (C), par rapport à l'ensemble de ces trois composants.

25 18.- Composition selon la revendication 17, dans laquelle le copolymère comprend 15 à 80 % en poids du monomère acrylique modifié par l'acide gras (A), 7 à 15 % de l'acide carboxylique α, β -éthylénique (B) et 13 à 78 % du monomère insaturé (C), par rapport à l'ensemble de ces trois composants.

30 19.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère a une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 500 à 80.000.

35 20.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère a un indice d'acide de 5 à 200.

21.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est rendu hydrosoluble ou dispersable dans l'eau par neutralisation avec une base organique ou inorganique.

5 22.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes sous la forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse ayant une teneur en résine de 5 à 90 % en poids.

10 23.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un ou plusieurs types d'additifs choisis parmi des pigments de charge et des pigments colorants, des siccatifs, des agents antirouille, des matières absorbant l'ultraviolet, des agents surfactifs et des antiseptiques.

15 24.- Procédé de préparation de produits de revêtement aqueux, selon lequel

(1) on copolymérise

(A) un monomère acrylique modifié par un acide gras, comprenant le produit de réaction d'un acide gras
20 insaturé à au moins deux doubles liaisons non-conjuguées avec un ester acrylique ou méthacrylique hydroxylique, avec

(B) un acide carboxylique à insaturation éthyne-lique en α, β , et

(C) un monomère insaturé ayant une valeur Q,
25 suivant la théorie Q-e, au moins égale à 0,1, et

(2) on neutralise le copolymère ainsi formé avec une base organique ou inorganique pour le rendre hydrosoluble ou dispersable dans l'eau.

30 25.- Les articles revêtus d'une composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 ou qui a été obtenue par le procédé selon la revendication 24.