

(19)



(11)

EP 2 379 465 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
02.01.2013 Bulletin 2013/01

(51) Int Cl.:
C03C 25/00 ^(2006.01) **C03C 25/14** ^(2006.01)
C03C 25/24 ^(2006.01) **D03D 15/00** ^(2006.01)
E04F 13/00 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09805758.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2009/052626

(22) Date de dépôt: **18.12.2009**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2010/070248 (24.06.2010 Gazette 2010/25)

(54) **TOILE A PEINDRE RENFERMANT UN AGENT APTE A PIEGER LE FORMALDEHYDE ET PROCEDE DE FABRICATION**

MALERLEINWAND MIT EINEM MITTEL ZUM EINFANGEN VON FORMALDEHYD UND HERSTELLUNGSVERFAHREN

PAINTER'S CANVAS INCLUDING AN AGENT CAPABLE OF TRAPPING FORMALDEHYDE AND MANUFACTURING PROCESS

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
 Etats d'extension désignés:
AL BA RS

- **CHUDA, Katarzyna**
94800 Villejuif (FR)
- **JAFFRENNOU, Boris**
F-75019 Paris (FR)

(30) Priorité: **19.12.2008 FR 0858856**

(74) Mandataire: **Jamet, Vincent**
Saint-Gobain Recherche
Département Propriété Industrielle
39 Quai Lucien Lefranc
93300 Aubervilliers (FR)

(43) Date de publication de la demande:
26.10.2011 Bulletin 2011/43

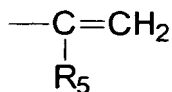
(73) Titulaire: **Saint-Gobain Adfors**
73000 Chambéry (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 1 035 187 **EP-A- 1 486 599**
FR-A- 2 875 821 **JP-A- 2005 230 729**
US-A1- 2004 101 695 **US-A1- 2004 266 303**

(72) Inventeurs:
 • **BLANCHARD, Benjamin**
F-95150 Taverny (FR)

EP 2 379 465 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).



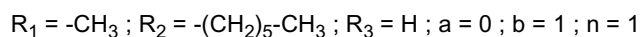
- 5 où $R_5 = \text{H}$ ou $-\text{CH}_3$ et p est un nombre entier variant de 1 à 6
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un radical phényle ou un atome d'halogène
 - a est égal à 0 ou 1
 - b est égal à 0 ou 1
 - 10 - n est égal à 1 ou 2

[0014] Les composés de formule (I) préférés sont :

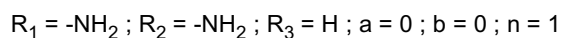
- la 2,4-pentanedione :
15 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$
- la 2,4-hexanedione :
20 $R_1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$
- la 3,5-heptanedione
 $R_1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2\text{-CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$
- la 2,4-octanedione :
25 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$
- l'acétoacétamide :
30 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{NH}_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$
- l'acide acétoacétique :
 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
35
- le méthylacétoacétate :
 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
- l'éthylacétoacétate :
40 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2\text{-CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
- le n-propylacétoacétate :
45 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
- l'iso-propylacétoacétate :
50 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
- l'iso-butylacétoacétate :
 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$
55
- le t-butylacétoacétate :
 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

EP 2 379 465 B1

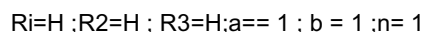
- le n-hexylacétoacétate :



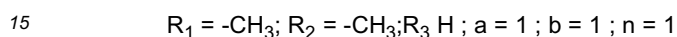
- 5 - le malonamide :



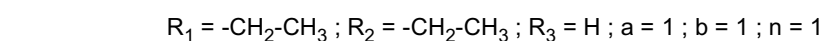
- 10 - l'acide malonique :



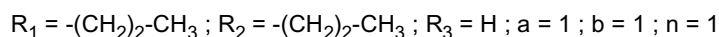
- le diméthylmalonate :



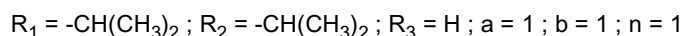
- le diéthylmalonate :



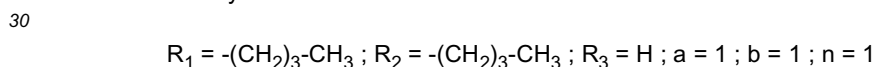
- le di-n-propylmalonate :



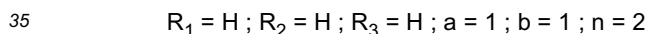
- 25 - le di-iso-propylmalonate :



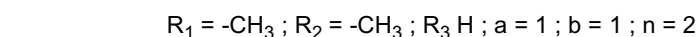
- le di-n-butylmalonate :



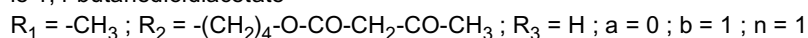
- l'acide acétonedicarboxylique :



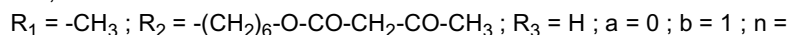
- le diméthylacétonedicarboxylate :



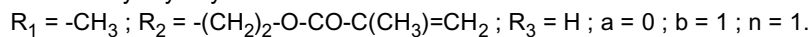
- le 1,4-butanedioldiacétate



- le 1,6-hexanedioldiacétate



- 45 - le méthacryloxyéthylacétoacétate



> FORMULE (II) $R_6-CHR_7-C\equiv N$ (II)

50 dans laquelle

- R_6 représente un radical cyano ou un radical



dans lequel:

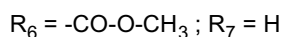
- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence C₁-C₆, ou un radical amino
- c est égal à 0 ou 1

5

- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, un radical phényle ou un atome d'halogène.

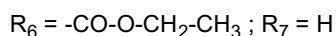
[0015] Les composés de formule (II) préférés sont :

- 10 - le 2-méthylcyanoacétate :



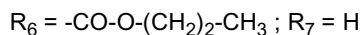
- le 2-éthylcyanoacétate :

15



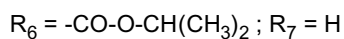
- le 2-n-propylcyanoacétate :

20

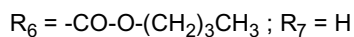


- le 2-iso-propylcyanoacétate :

25

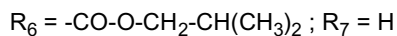


- le 2-n-butylcyanoacétate :



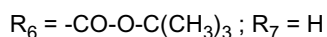
30

- le 2-iso-butylcyanoacétate :



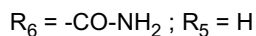
- le 2-ter-butylcyanoacétate :

35



- le 2-cyanoacétamide :

40



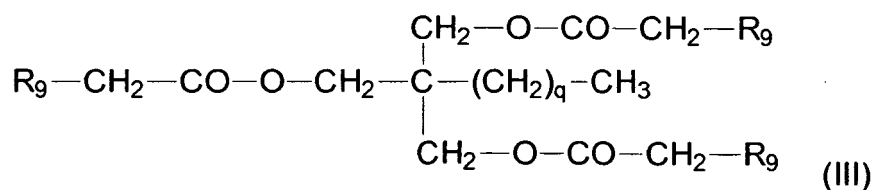
- le propanedinitrile :

45



➤ **FORMULE (III)**

50



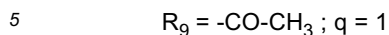
55

dans laquelle

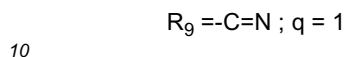
- R₉ représente un radical -C≡N ou -CO-CH₃
- q est un nombre entier variant de 1 à 4.

[0016] Les composés de formule (III) préférés sont :

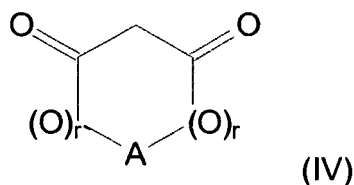
- le triméthylolpropane triacétoacétate :



- le triméthylolpropane tricyanoacétate :



➤ FORMULE (IV)



20

dans laquelle

- A représente un radical $-(CH_2)_3-$ ou $-C(CH_3)_2-$

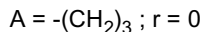
25

- r est égal à 0 ou 1

[0017] Les composés de formule (IV) préférés sont :

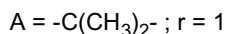
- la 1,3-cyclohexanedione :

30



- l'acide de Meldrum :

35



2 - les hydrazides, par exemple :

40

a) les monohydrazides de formule $R_1CONHNH_2$ dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle ou ter-butyle, ou un radical aryle, par exemple phényle, biphényle ou naphthyle, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkyle ou aryle peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle,

45

b) les dihydrazides de formule $H_2NHN-X-NHNH_2$ dans laquelle X représente un radical $-CO-$ ou $-CO-Y-CO-$, et Y est un radical alkylène, par exemple méthylène, éthylène ou triméthylène, ou un radical arylène, par exemple phénylène, biphénylène ou naphtylène, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkylène ou arylène peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle. A titre d'exemples, on peut citer le dihydrazide d'acide oxalique, le dihydrazide d'acide malonique, le dihydrazide d'acide succinique, le dihydrazide d'acide adipique, le dihydrazide d'acide sébacique, le dihydrazide d'acide maléique, le dihydrazide d'acide fumarique, le dihydrazide d'acide diglycolique, le dihydrazide d'acide tartrique, le dihydrazide d'acide malique, le dihydrazide d'acide isophtalique, le dihydrazide d'acide téréphtalique et le carbohydrazide,

50

55

c) les polyhydrazides tels que les trihydrazides, notamment le trihydrazide d'acide citrique, le trihydrazide d'acide pyromellitique, le 1,2,4-benzène-trihydrazide, le trihydrazide d'acide nitroacétique et le trihydrazide d'acide cyclohexanetricarboxylique, les tétrahydrazides, notamment le tétrahydrazide d'acide éthylènediaminotétracétique, le tétrahydrazide d'acide 1,4,5,8-naphtoïque, et les polyhydrazides formés à partir d'un monomère

EP 2 379 465 B1

hydrazide contenant un groupe polymérisable, par exemple un poly(hydrazide d'acide acrylique) ou un poly(hydrazide d'acide méthacrylique).

3 - les tannins, notamment condensés, tels que les tannins de mimosa, de quebracho, de pin, de noix de pécan, de bois de ciguë et de sumac.

4 - les amides, par exemple l'urée, la 1,3-diméthylurée, l'éthylèneurée et ses dérivés tels que la N-hydroxyéthylèneurée, la N-aminoéthyléthylèneurée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyléthylèneurée, la N-acryloxyéthyléthylèneurée, la N-méthacryl-oxyéthyléthylèneurée, la N-acrylaminoéthyléthylèneurée, la N-méthacrylaminoéthyléthylèneurée, la N-méthacryloxy-acétoxyéthyléthylèneurée, la N-méthacryloxyacétamino-éthyléthylèneurée et la N-di(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyléthylèneurée, la biurée, le biuret, le triuret, l'acrylamide, le méthacrylamide, les polyacrylamides et les polyméthacrylamides,

5 - les acides aminés, par exemple la glycine, les peptides et les protéines d'origine animale ou végétale.

[0018] La quantité d'agent apte à piéger le formaldéhyde à utiliser peut varier dans une large mesure, par exemple de 0,1 à 500 g/m² de la toile à peindre, de préférence de 0,5 à 100 g/m² et avantageusement de 1 à 50 g/m².

[0019] Le cas échéant, l'agent apte à piéger le formaldéhyde peut comprendre en outre au moins un matériau poreux qui adsorbe le formaldéhyde.

[0020] Ce matériau poreux se présente sous la forme de particules ayant une dimension qui varie de 10 nm à 100 µm, de préférence 500 nm à 50 µm, et avantageusement 1 à 10 µm. De préférence, les particules présentent une surface spécifique qui varie de 1 à 5000 m²/g, avantageusement 5 à 2000 m²/g, et un diamètre de pore moyen variant de 1 à 50 nm, de préférence 1 à 20 nm.

[0021] Le matériau poreux peut être de la silice, microporeuse ou mésoporeuse, pyrogénée ou non, un noir de carbone, une zéolithe ou un polymère poreux.

[0022] La toile à peindre conforme à l'invention est à base de fibres de verre et peut éventuellement contenir des fibres constituées d'une matière organique thermoplastique telle que le polyéthylène et le polypropylène.

[0023] De préférence, la toile à peindre est un tissu obtenu à partir de fils de verre composés d'une multitude de filaments de verre (ou fil de base) ou dérivés de ces fils, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils (« roving » en anglais), ou de fils mixtes comprenant au moins un fil de verre composé d'une multitude de filaments de verre et au moins un fil composé d'une multitude de filaments de la matière organique thermoplastique précitée, ou de fils « comêlés » constitués de filaments de verre et de filaments de la matière organique précitée intimement mélangés.

[0024] Les fils précités peuvent être des fils sans torsion ou des fils retordus.

[0025] Le verre entrant dans la constitution des fils peut être de tout type, par exemple E, C, R, AR (alcali-résistant). On préfère le verre E.

[0026] Le diamètre des filaments de verre constituant les fils peut varier dans une large mesure, par exemple 5 à 30 µm. De la même manière, de larges variations peuvent survenir dans la masse linéique du fil qui peut aller de 34 à 1500 tex.

[0027] Avantageusement, la toile à peindre comprend, en chaîne, un fil de verre retordu (fil textile) et, en trame, un fil de verre sans torsion ayant subi un traitement visant à séparer les filaments de verre de manière à leur conférer du volume (ou fil « voluminisé »). La masse linéique des fils de chaîne et de trame varie de préférence de 50 à 500 tex.

[0028] De préférence, la toile à peindre présente une masse surfacique qui varie de 30 à 1000 g/m².

[0029] De manière classique, la toile à peindre est enduite d'une composition d'apprêt qui maintient les fils, occulte les pores et lui confère la rigidité qui convient pour que la pose sur le support final puisse être effectuée convenablement. De préférence, l'enduction est faite sur les deux faces de la toile à peindre.

[0030] La composition d'apprêt se présente généralement sous la forme d'une solution aqueuse contenant, en pourcentage pondéral :

- 5 à 100 % d'un composé structurant constitué par un composé amylic soluble à froid, à une température de l'ordre de 25°C, tel qu'un amidon,
- 0 à 90 % d'un polymère à caractère hydrophobe, par exemple un homo- ou un copolymère d'acétate de vinyle, d'acide (méth)acrylique, en particulier un copolymère styrène-acide (méth)acrylique,
- 0 à 15 % d'une charge blanche et occultante, par exemple de l'oxyde de titane,
- 0 à 40 % d'un agent ignifugeant, par exemple des sels de zirconium,
- 0 à 30 % d'un agent moussant, par exemple un oxyde d'amine,
- 0 à 20 % d'un agent stabilisant de mousse, par exemple le stéarate d'ammonium,
- 0 à 20 % d'un agent hydrofugeant, par exemple une paraffine ou le trioxyde d'antimoine,
- 0 à 10 % d'un agent biocide et/ou antifongique.

[0031] La toile à peindre peut comprendre une couche supplémentaire d'une colle réactivable à l'eau sur sa face envers (face qui dans la disposition finale est collée sur le support). Une telle couche permet à l'opérateur, en appliquant

simplement de l'eau sur la face enduite, de réactiver la face encollée et de poser la toile directement sur le support.

[0032] Le procédé de fabrication de la toile à peindre constitue un autre objet de la présente invention.

[0033] La figure 1 est une vue schématique d'une installation conventionnelle permettant d'application de la composition d'apprêt sur une toile à peindre.

5 **[0034]** La toile à peindre (1) déroulée à partir de la bobine (2) dans la direction indiquée par la flèche passe dans un foulard (3) comprenant un rouleau (3a) qui plonge dans un réservoir (4) contenant la composition d'apprêt et un rouleau (3b). Au passage sur le rouleau 3a, la toile à peindre (1) est enduite de la composition d'apprêt et la quantité déposée est réglée par la distance entre les rouleaux 3a et 3b.

10 **[0035]** Selon une variante du procédé, le foulard 3 est remplacé par le dispositif 30 de la figure 2 qui comprend deux rouleaux 31 a et 31 b comportant chacun une tubulure centrale 32 d'amenée de la composition d'apprêt sous pression. La zone périphérique des rouleaux 31 a et 31 b est pourvue de perforations 33 au travers desquelles passe la composition d'apprêt qui est déposée sur la toile à peindre. Un dispositif 34 placé sous les rouleaux 31 a et 31 b permet de récupérer l'excès de la composition d'apprêt.

15 **[0036]** Cette variante de réalisation permet d'appliquer la composition d'apprêt sur les deux faces de la toile à peindre (1). Elle présente l'avantage de ne pas « écraser » le motif de tissage de la toile à peindre : ledit motif garde ainsi son relief original qui pourra être mis en valeur par la suite par l'application de la peinture.

[0037] La toile à peindre enduite passe ensuite dans un dispositif de séchage (5) comprenant trois rouleaux chauffants, (5a, 5b, 5c) au contact desquels l'eau est éliminée. Le nombre de rouleaux présents dans le dispositif de séchage varie de 1 à 20, et de préférence n'excède pas 14.

20 **[0038]** De manière avantageuse, la température dans le dispositif de séchage diminue, à savoir que le premier rouleau est chauffé à une température supérieure à celle du dernier rouleau. La température maximale à appliquer au niveau du premier rouleau dépend de la nature des fils qui constituent la toile à peindre. A titre d'exemple, la température du premier rouleau est égale à 240°C et celle du dernier rouleau est égale à 110°C lorsque les fils sont en verre. La température maximale du premier rouleau est à plus faible s'il s'agit de fils comêlés contenant des filaments de matière
25 organique thermoplastique. La température maximale ne doit cependant pas dépasser la température de fusion de la matière organique thermoplastique ayant la température de fusion la plus faible.

[0039] D'autres dispositifs de séchage peuvent être utilisés, par exemple des dispositifs délivrant de l'air chaud ou opérant par rayonnement infrarouge.

30 **[0040]** Le cas échéant, un ou plusieurs autres rouleaux, non chauffés, peuvent être placés après le dispositif de séchage 5 (non représentés). Ces rouleaux ont pour fonction notamment de guider la toile et/ou d'adapter la vitesse de la ligne pour permettre le remplacement de la bobine 2.

[0041] La toile à peindre apprêtée (6) est ensuite collectée sous la forme d'un enroulement (7).

[0042] Conformément à l'invention, on ajoute à cette installation conventionnelle une étape de traitement avec un agent apte à piéger le formaldéhyde.

35 **[0043]** Selon un premier mode de réalisation, on introduit l'agent apte à piéger le formaldéhyde dans la composition d'apprêt. Ce mode de réalisation est préféré car il ne requiert aucun dispositif supplémentaire pour l'application de l'agent apte à piéger le formaldéhyde, ce qui est avantageux d'un point de vue économique.

[0044] Selon un deuxième mode de réalisation, on applique l'agent apte à piéger le formaldéhyde après le foulard (3) ou le dispositif (30) et avant que la toile à peindre passe sur le dispositif de séchage (5).

40 **[0045]** L'application dudit agent peut être effectuée par tout moyen connu, de préférence à l'aide du dispositif opérant par pulvérisation (8) décrit dans la figure 1.

[0046] Par exemple, ce dispositif peut être constitué d'une pluralité de buses de pulvérisation alimentées par une solution aqueuse de l'agent apte à piéger le formaldéhyde qui génèrent des jets divergents qui s'interpénètrent peu avant d'arriver au contact de la face supérieure (ou face endroit) de la toile à peindre.

45 **[0047]** Le cas échéant, l'agent apte à piéger le formaldéhyde peut être appliqué en outre sur la face inférieure (ou face envers), par exemple au moyen d'un rouleau enducteur conventionnel.

[0048] L'application de l'agent apte à piéger le formaldéhyde peut encore se faire en reprise, sur la toile à peindre apprêtée, de préférence sur la face endroit. Cette manière de procéder est cependant plus onéreuse car elle impose une étape supplémentaire et des moyens spécifiques pour l'application de l'agent apte à piéger le formaldéhyde sous
50 forme de solution aqueuse et pour l'élimination de l'eau.

[0049] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLES 1 ET 2

55 **[0050]** On prépare une composition d'apprêt contenant les constituants suivants, en pourcentage pondéral :

Amidon soluble à 25°C

5,5

EP 2 379 465 B1

(suite)

Liant acrylique (ACRONAL® S559 ; BASF)	9,2
Oxyde de titane	0,2
Paraffine	0,3
Sels de zirconium	0,4
Agent apte à piéger le formaldéhyde	5,4
Eau	79,0

[0051] La composition d'apprêt est obtenue en introduisant l'eau et les différents constituants dans un récipient, sous agitation, l'agent apte à piéger le formaldéhyde étant ajouté en dernier. L'agent apte à piéger le formaldéhyde est l'acétoacétamide (exemple 1) et le dihydrazide d'acide adipique (exemple 2).

[0052] On utilise la composition d'apprêt pour enduire une toile à peindre se présentant sous la forme d'un tissu de verre de masse surfacique égale à 120 g/m² comportant en trame un fil de verre texturé ayant une masse linéique de l'ordre de 330 tex avec une réduction de 1,9 fil par cm et en chaîne un fil de verre ayant une masse linéique de l'ordre de 140 tex et une réduction de 3 fils par cm.

[0053] L'application de la composition d'apprêt est effectuée dans l'installation de la figure 1.

[0054] Le foulard (3) est réglé de manière à déposer de l'ordre de 310 g de composition d'apprêt par m² de toile à peindre.

[0055] La toile à peindre collectée renferme 65 g d'apprêt (matières sèches) par m² de toile à peindre, la quantité d'agent apte à piéger le formaldéhyde étant égale à 17 g.

[0056] Cette toile est soumise aux tests d'absorption et de désorption de formaldéhyde dans les conditions suivantes.

[0057] Un échantillon de la toile à peindre est placé dans un dispositif conforme à la norme ISO 16000-9, modifié en ce que, dans la chambre de test, le taux d'humidité relative est égal à 45 %.

a) dans un premier temps, la chambre est alimentée avec un flux d'air continu contenant de l'ordre de 50 µg/m³ de formaldéhyde pendant 7 jours. On mesure la quantité de formaldéhyde dans l'air entrant et sortant de la chambre, et on calcule le pourcentage d'absorption du formaldéhyde par la toile à peindre.

b) dans un deuxième temps, on alimente la chambre avec de l'air ne contenant pas de formaldéhyde pendant 1 jour et on mesure la quantité de formaldéhyde présent dans l'air à la sortie de la chambre.

[0058] Le formaldéhyde est mesuré par chromatographie en phase liquide (HPLC) dans les conditions de la norme ISO 16000-3.

[0059] Dans le tableau 1, on indique le pourcentage de formaldéhyde absorbé par la toile à peindre et la quantité de formaldéhyde dans l'air en sortie de la chambre pour une toile à peindre revêtue de la composition d'apprêt renfermant l'agent apte à piéger le formaldéhyde (exemples 1 et 2) par comparaison avec la toile revêtue de la composition d'apprêt ne contenant pas d'agent apte à piéger le formaldéhyde (Référence).

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Réf.
a) formaldéhyde absorbé (%)			
1 jour	66	39	5
2 jours	68	47	7
3 jours	61	30	0
7 jours	66	33	5
b) formaldéhyde émis (µg/m ³)	6	6	18

[0060] On constate la quantité de formaldéhyde absorbé est plus importante pour les exemples 1 et 2 que la Référence : l'absorption du formaldéhyde est respectivement 13 fois (Exemple 1) et 7,8 fois (Exemple 2) plus élevée à 1 jour et reste relativement constante pendant la durée du test.

[0061] Le formaldéhyde émis dans les exemples 1 et 2 est très inférieur à la Référence. Il est précisé que la valeur de 6 µg/m³ correspond à la quantité de formaldéhyde émis mesurée dans les conditions où la chambre de test ne contient aucun échantillon de toile à peindre.

EXEMPLES 3 A 6

[0062] On prépare une composition d'apprêt contenant les constituants suivants, en pourcentage pondéral :

5	Amidon soluble à 25°C	3,9
	Liant acrylique (ACRONAL® S559 ; BASF)	11,8
	Oxyde de titane	0,1
	Paraffine	0,5
10	Sels de zirconium	1,50
	Agent apte à piéger le formaldéhyde	3,8
	Eau	78,4

[0063] La composition d'apprêt est obtenue en introduisant l'eau et les différents constituants dans un récipient, sous agitation, l'agent apte à piéger le formaldéhyde étant ajouté en dernier.

[0064] L'agent apte à piéger le formaldéhyde est l'acétoacétamide (exemple 3), le dihydrazide d'acide adipique (exemple 4), l'éthylèneurée (exemple 5) et un tannin d'acacia (exemple 6).

[0065] On utilise la composition d'apprêt pour enduire une toile à peindre se présentant sous la forme d'un tissu de verre de masse surfacique égale à 80 g/m² comportant en trame un fil de verre texturé ayant une masse linéique de l'ordre de 330 tex avec une réduction de 1,9 fil par cm et en chaîne un fil de verre ayant une masse linéique de l'ordre de 140 tex et une réduction de 3 fils par cm.

[0066] L'application de la composition d'apprêt est effectuée dans l'installation de la figure 1.

[0067] Le foulard (3) est réglé de manière à déposer de l'ordre de 470 g de composition d'apprêt par m² de toile à peindre.

[0068] La toile à peindre collectée renferme 65 g d'apprêt (matières sèches) par m² de toile à peindre, la quantité d'agent apte à piéger le formaldéhyde étant égale à 18 g.

[0069] Cette toile est soumise aux tests d'absorption et de désorption de formaldéhyde dans les conditions suivantes.

[0070] Un échantillon de la toile à peindre est placé dans un dispositif conforme à la norme ISO 16000-9, modifié en ce que, dans la chambre de test, le taux d'humidité relative est égal à 50 %.

a) dans un premier temps, la chambre est alimentée avec un flux d'air continu contenant de l'ordre de 50 µg/m³ de formaldéhyde pendant 3 jours. On mesure la quantité de formaldéhyde dans l'air entrant et sortant de la chambre, et on calcule le pourcentage d'absorption du formaldéhyde par la toile à peindre.

b) dans un deuxième temps, on alimente la chambre avec de l'air ne contenant pas de formaldéhyde et on mesure la quantité de formaldéhyde présent dans l'air à la sortie de la chambre après 2, 4 et 8 jours.

[0071] Le formaldéhyde est mesuré par chromatographie en phase liquide (HPLC) dans les conditions de la norme ISO 16000-3 utilisant un détecteur permettant d'atteindre un seuil de détection de 3 µg/m³.

[0072] Dans le tableau 2, on indique le pourcentage de formaldéhyde absorbé par la toile à peindre et la quantité de formaldéhyde dans l'air en sortie de la chambre pour une toile à peindre revêtue de la composition d'apprêt renfermant l'agent apte à piéger le formaldéhyde par comparaison avec une chambre de test ne contenant aucune toile à peindre (Référence).

[0073] Les résultats des tests d'adsorption et de désorption sont donnés dans le tableau 2.

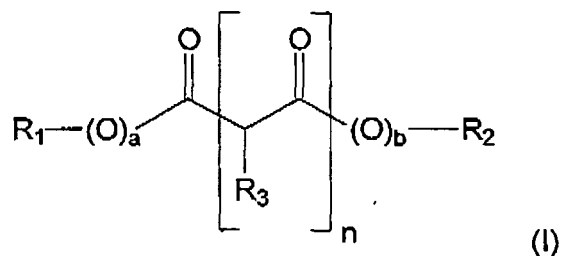
Tableau 2

	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Réf.
a) formaldéhyde absorbé (%)					
1 jour	67	26	5	12	-
2 jours	76	48	26	20	-
3 jours	67	35	22	12	-
b) formaldéhyde émis (µg/m ³)					
2 jours	3	3,7	3	3	3
4 jours	3	3	3	3	3
8 jours	3	3	3	3	3

Revendications

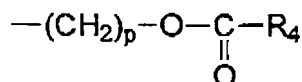
1. Toile à peindre à base de fibres de verre comprenant un apprêt destinée à former un revêtement d'une surface intérieure d'un bâtiment, **caractérisée en ce qu'elle** renferme un agent apte à piéger le formaldéhyde choisi parmi les composés à méthylène(s) actif(s), les hydrazides, les tannins, les amides, les acides aminés, les peptides et les protéines.
2. Toile selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composé à méthylène(s) actif(s) répond à l'une des formules (I) à (IV) suivantes :

➤ FORMULE (I)

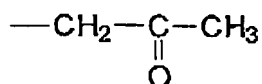


dans laquelle:

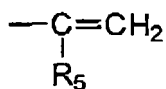
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence C₁-C₆, un radical amino ou un radical de formule



dans laquelle R₄ représente un radical



ou



où R₅ = H ou -CH₃ et p est un nombre entier variant de 1 à 6

- R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, un radical phényle ou un atome d'halogène

- a est égal à 0 ou 1

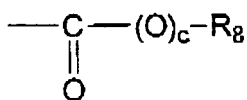
- b est égal à 0 ou 1

- n est égal à 1 ou 2

➤ FORMULE (II) R₆-CHR₇-C≡N (II)

dans laquelle

- R₆ représente un radical cyano ou un radical



5

dans lequel

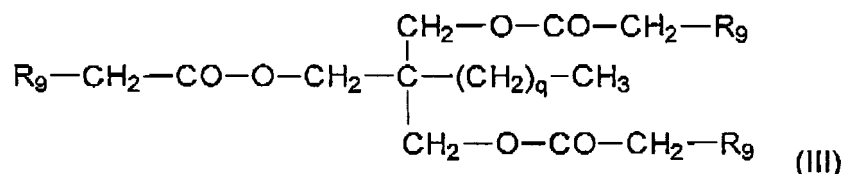
- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence C₁-C₆, ou un radical amino
- c est égal à 0 ou 1

10

- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, un radical phényle ou un atome d'halogène

➤ **FORMULE (III)**

15



20

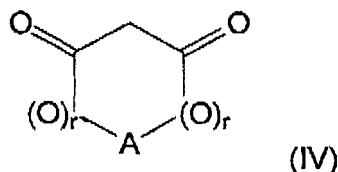
dans laquelle

- R₉ représente un radical -C≡N ou -CO-CH₃
- q est un nombre entier variant de 1 à 4

25

➤ **FORMULE (IV)**

30



35

dans laquelle

- A représente un radical -(CH₂)₃- ou -C(CH₃)₂-
- r est égal à 0 ou 1

40

3. Toile selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le composé de formule (I) est la 2,4-pentanedione, la 2,4-hexanedione, la 3,5-heptanedione, la 2,4-octanedione, l'acétoacétamide, l'acide acétoacétique, le méthylacétoacétate, l'éthylacétoacétate, le n-propylacétoacétate, l'iso-propylacétoacétate, l'iso-butylacétoacétate, le t-butylacétoacétate, le n-hexylacétoacétate, le malonamide, l'acide malonique, le diméthylmalonate, le diéthylmalonate, le di-n-propylmalonate, le di-iso-propylmalonate, le di-n-butylmalonate, l'acide acétonedicarboxylique et le diméthylacétonedicarboxylate.

45

4. Toile selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le composé de formule (II) est le 2-méthylcyanoacétate, le 2-éthylcyanoacétate, le 2-n-propylcyanoacétate, le 2-iso-propylcyanoacétate, le 2-n-butylcyanoacétate, le 2-iso-butylcyanoacétate, le 2-ter-butylcyanoacétate, le 2-cyanoacétamide et le propanedinitrile.

50

5. Toile selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le composé de formule (III) est le triméthylolpropane triacétoacétate et le triméthylolpropane tricyanoacétate.

55

6. Toile selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le composé de formule (IV) est la 1,3-cyclohexanedione et l'acide de Meldrum.

7. Toile selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'hydrazide est choisi parmi :

EP 2 379 465 B1

- a) les monohydrazides de formule $R_1\text{CONHNH}_2$ dans laquelle R_1 représente un radical alkyle ou un radical aryle, un atome d'hydrogène desdits radicaux alkyle ou aryle pouvant être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle pouvant être substitué par un radical alkyle,
- b) les dihydrazides de formule $\text{H}_2\text{NHN-X-NHNH}_2$ dans laquelle X représente un radical -CO- ou -CO-Y-CO-, et Y est un radical alkylène ou un radical arylène, un atome d'hydrogène desdits radicaux alkylène ou arylène pouvant être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle pouvant être substitué par un radical alkyle,
- c) les polyhydrazides tels que les trihydrazides, les tétrahydrazides et les polyhydrazides formés à partir d'un monomère hydrazide contenant un groupe polymérisable.

8. Toile selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'hydrazide est le dihydrazide d'acide oxalique, le dihydrazide d'acide malonique, le dihydrazide d'acide succinique, le dihydrazide d'acide adipique, le dihydrazide d'acide sébacique, le dihydrazide d'acide maléique, le dihydrazide d'acide fumarique, le dihydrazide d'acide diglycolique, le dihydrazide d'acide tartrique, le dihydrazide d'acide malique, le dihydrazide d'acide isophtalique, le dihydrazide d'acide téréphtalique, le carbohydrazide, le trihydrazide d'acide citrique, le trihydrazide d'acide pyromellitique, le 1,2,4-benzène-trihydrazide, le trihydrazide d'acide nitriloacétique, le trihydrazide d'acide cyclohexanetricarboxylique, le tétrahydrazide d'acide éthylènediaminetétraacétique, le tétrahydrazide d'acide 1,4,5,8-naphtoïque, un poly(hydrazide d'acide acrylique) ou un poly(hydrazide d'acide méthacrylique).
9. Toile selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le tannin est un tannin de mimosa, de quebracho, de pin, de noix de pécan, de bois de ciguë ou de sumac.
10. Toile selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'amide est l'urée, la 1,3-diméthylurée, l'éthylèneurée ou ses dérivés, la biurée, le biuret, le triuret, l'acrylamide, le méthacrylamide, les polyacrylamides et les polyméthacrylamides,
11. Toile selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** la teneur en composé apte à piéger le formaldéhyde varie de 0,1 à 500 g/m², de préférence de 0,5 à 100 g/m² et avantageusement de 1 à 50 g/m².
12. Toile selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** est à base de fibres de verre et éventuellement de fibres constituées d'une matière organique thermoplastique.
13. Toile selon la revendication 12, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'un tissu obtenu à partir de fils de verre composés d'une multitude de filaments de verre (ou fil de base) ou dérivés de ces fils, ou de fils mixtes comprenant au moins un fil de verre composé d'une multitude de filaments de verre et au moins un fil composé d'une multitude de filaments de la matière organique thermoplastique précitée, ou de fils « comêlés » constitués de filaments de verre et de filaments de la matière organique précitée intimement mélangés.
14. Toile selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle** comprend, en chaîne, un fil de verre retordu et, en trame, un fil de verre sans torsion voluminisé et **en ce que** la masse linéique des fils de chaîne et de trame varie de 34 à 1500 tex.
15. Toile selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce qu'elle** présente une masse surfacique variant de 30 à 1000 g/m².
16. Procédé de fabrication de la toile à peindre selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel on fait passer la toile à peindre dans un foulard (3) ou le dispositif (30) qui comprend deux rouleaux 31 a et 31 b comportant chacun une tubulure centrale 32 d'amenée de la composition d'apprêt sous pression et dont la zone périphérique des rouleaux est pourvue de perforations 33 au travers desquelles passe la composition d'apprêt qui est déposée sur la toile à peindre, on sèche ladite toile et on la collecte, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de traitement avec un agent apte à piéger le formaldéhyde.
17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** le traitement consiste à introduire ledit agent dans la composition d'apprêt.
18. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** le traitement consiste à appliquer ledit agent après le foulard (3) ou le dispositif (30) et avant que la toile à peindre passe sur le dispositif de séchage (5).

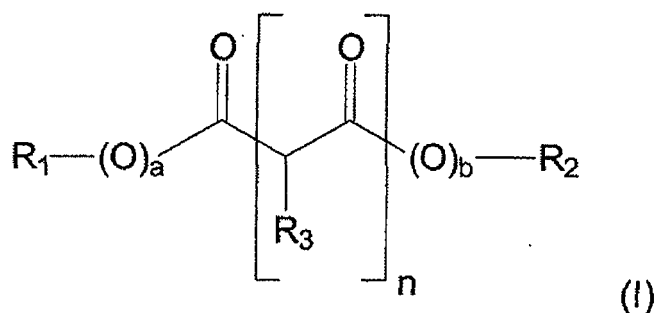
19. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** application est effectuée par pulvérisation d'une solution aqueuse dudit agent.

5 **Claims**

1. A painter's canvas based on glass fibers comprising a finish intended to form a covering on an interior surface of a building, **characterized in that** it includes an agent capable of trapping formaldehyde chosen from compounds comprising active methylene(s), hydrazides, tannins, amides, amino acids, peptides and proteins.

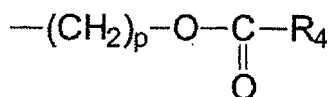
2. The canvas as claimed in claim 1, **characterized in that** the compound comprising active methylene(s) corresponds to one of the following formulae (I) to (IV):

15 **> FORMULA (I)**

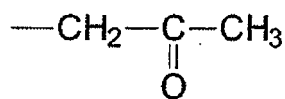


in which:

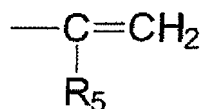
30 - R₁ and R₂, which are identical or different, represent a hydrogen atom, a C₁-C₂₀, preferably C₁-C₆, alkyl radical, an amino radical or a radical of formula



in which R₄ represents a



45 radical
or



55 radical, where R₅ = H or -CH₃, and p is an integer varying from 1 to 6,

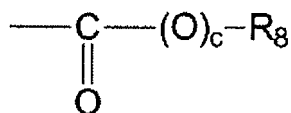
- R₃ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₀ alkyl radical, a phenyl radical or a halogen atom,
- a is equal to 0 or 1,
- b is equal to 0 or 1,

- n is equal to 1 or 2,



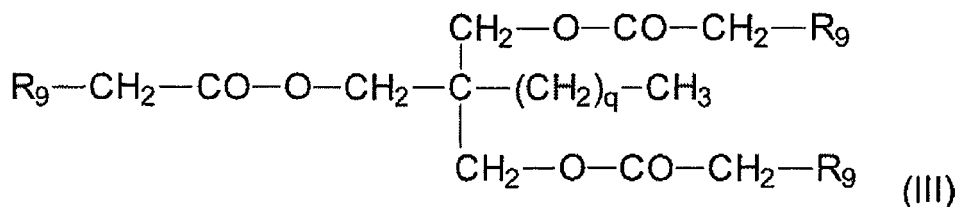
in which:

- R_6 represents a cyano radical or a



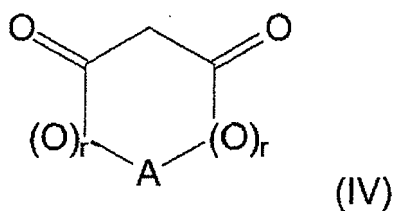
radical in which:

- R_8 represents a hydrogen atom, a C_1-C_{20} , preferably C_1-C_6 , alkyl radical or an amino radical
- c is equal to 0 or 1
- R_7 represents a hydrogen atom, a C_1-C_{10} alkyl radical, a phenyl radical or a halogen atom,



in which:

- R_9 represents a $-C\equiv N$ or $-CO-CH_3$ radical
- q is an integer varying from 1 to 4,



in which:

- A represents a $-(CH_2)_3-$ or $-C(CH_3)_2-$ radical
- r is equal to 0 or 1.

3. The canvas as claimed in claim 2, **characterized in that** the compound of formula (I) is 2,4-pentanedione, 2,4-hexanedione, 3,5-heptanedione, 2,4-octanedione, acetoacetamide, acetoacetic acid, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, n-propyl acetoacetate, isopropyl acetoacetate, isobutyl acetoacetate, t-butyl acetoacetate, n-hexyl acetoacetate, malonamide, malonic acid, dimethyl malonate, diethyl malonate, di(n-propyl) malonate, diisopropyl malonate, di(n-butyl) malonate, acetonedicarboxylic acid and dimethyl acetonedicarboxylate.

4. The canvas as claimed in claim 2, **characterized in that** the compound of formula (II) is methyl 2-cyanoacetate, ethyl 2-cyanoacetate, n-propyl 2-cyanoacetate, isopropyl 2-cyanoacetate, n-butyl 2-cyanoacetate, isobutyl 2-cyanoacetate, tert-butyl 2-cyanoacetate, 2-cyanoacetamide and propane dinitrile.
5. The canvas as claimed in claim 2, **characterized in that** the compound of formula (III) is trimethylolpropane triacetate and trimethylolpropane tricyanoacetate.
6. The canvas as claimed in claim 2, **characterized in that** the compound of formula (IV) is 1,3-cyclohexanedione and Meldrum's acid.
7. The canvas as claimed in claim 1, **characterized in that** the hydrazide is chosen from:
- monohydrazides of formula $R_1\text{CONHNH}_2$ in which R_1 represents an alkyl radical or an aryl radical, it being possible for a hydrogen atom of said alkyl or aryl radicals to be replaced by a hydroxyl group or a halogen atom and it being possible for said aryl radical to be substituted by an alkyl radical,
 - dihydrazides of formula $\text{H}_2\text{NHN-X-NHNH}_2$ in which X represents a -CO- or -CO-Y-CO radical, and Y is an alkylene radical or an arylene radical, it being possible for a hydrogen atom of said alkylene or arylene radicals to be replaced by a hydroxyl group or a halogen atom and it being possible for said aryl radical to be substituted by an alkyl radical,
 - polyhydrazides, such as trihydrazides, tetrahydrazides, and polyhydrazides formed from a hydrazide monomer comprising a polymerizable group.
8. The canvas as claimed in claim 7, **characterized in that** the hydrazide is oxalic acid dihydrazide, malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, maleic acid dihydrazide, fumaric acid dihydrazide, diglycolic acid dihydrazide, tartaric acid dihydrazide, malic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, terephthalic acid dihydrazide, carbohydrazide, citric acid trihydrazide, pyromellitic acid trihydrazide, 1,2,4-benzenetrihydrazide, nitrilotriacetic acid trihydrazide, cyclohexanetricarboxylic acid trihydrazide, ethylenediaminetetraacetic acid tetrahydrazide, 1,4,5,8-naphthoic acid tetrahydrazide, a poly(acrylic acid hydrazide) or a poly(methacrylic acid hydrazide).
9. The canvas as claimed in claim 1, **characterized in that** the tannin is a mimosa, quebracho, pine, pecan nut, hemlock wood or sumac tannin.
10. The canvas as claimed in claim 1, **characterized in that** the amide is urea, 1,3-dimethylurea, ethyleneurea or its derivatives, diurea, biuret, triuret, acrylamide, methacrylamide, polyacrylamides and polymethacrylamides.
11. The canvas as claimed in one of claims 1 to 10, **characterized in that** the content of compound capable of trapping formaldehyde varies from 0.1 to 500 g/m², preferably from 0.5 to 100 g/m² and advantageously from 1 to 50 g/m².
12. The canvas as claimed in one of claims 1 to 10, **characterized in that** it is based on glass fibers and optionally on fibers composed of a thermoplastic organic material.
13. The canvas as claimed in claim 12, **characterized in that** it is a fabric obtained from glass yarns composed of a multitude of glass filaments (or base yarn) or derived from these yarns, or from mixed yarns comprising at least one glass yarn composed of a multitude of glass filaments and at least one yarn composed of a multitude of filaments of the abovementioned thermoplastic organic material, or from "comingled" yarns composed of glass filaments and of filaments of the abovementioned organic material which are intimately mixed.
14. The canvas as claimed in claim 13, **characterized in that** it comprises, in the warp, a twisted glass yarn and, in the weft, a bulked twist-free glass yarn and **in that** the linear density of the warp and weft yarns varies from 34 to 1500 tex.
15. The canvas as claimed in one of claims 1 to 14, **characterized in that** it exhibits a weight per unit area varying from 30 to 1000 g/m².
16. A process for the manufacture of the painter's canvas as claimed in one of claims 1 to 15, in which the painter's canvas is passed into a padding machine (3) or the device (30), which comprises two rollers 31a and 31b each comprising a central pipe 32 for introducing the finishing composition under pressure and whose peripheral region of the rollers 31a and 31b is provided with perforations 33 through which the finishing composition passes, which

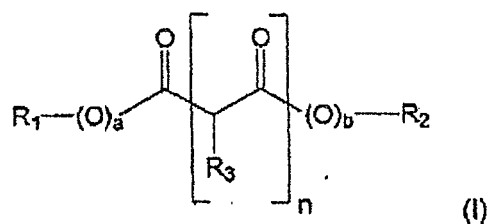
composition is deposited on the painter's canvas, said canvas is dried and is collected, **characterized in that** it comprises a stage of treatment with an agent capable of trapping formaldehyde.

- 5 17. The process as claimed in claim 16, **characterized in that** the treatment consists in introducing said agent into the finishing composition.
18. The process as claimed in claim 16, **characterized in that** the treatment consists in applying said agent after the padding machine (3) or the device (30) and before the painter's canvas passes onto the drying device (5).
- 10 19. The process as claimed in claim 18, **characterized in that** the application is carried out by spraying an aqueous solution of said agent.

15 **Patentansprüche**

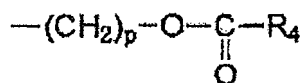
1. Malerleinwand auf Glasfaserbasis mit einer Appretur, die dazu bestimmt ist, eine Verkleidung einer Innenfläche eines Gebäudes zu bilden, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Mittel enthält, das geeignet ist, Formaldehyd einzufangen, das aus den methylenaktiven Verbindungen, den Hydraziden, den Tanninen, den Amiden, den Aminosäuren, den Peptiden und den Proteinen ausgewählt ist.
- 20 2. Leinwand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die methylenaktive Verbindung eine der folgenden Formeln (I) bis (IV) erfüllt:

25 ► FORMEL (I)

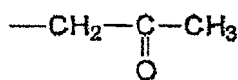


35 worin:

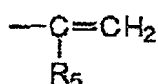
- R₁ und R₂, die identisch oder unterschiedlich sind, ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₆-Alkylradikal, ein Aminoradikal oder ein Radikal der folgenden Formel darstellen



45 worin R₄ ein Radikal



50 oder



darstellt, worin R₅ = H oder -CH₃ ist,

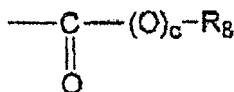
und p eine von 1 bis 6 variierende ganze Zahl ist,

- R₃ ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₁₀-Alkylradikal, ein Phenylradikal oder ein Halogenatom darstellt,
- a gleich 0 oder 1 ist
- b gleich 0 oder 1 ist
- n gleich 1 oder 2 ist



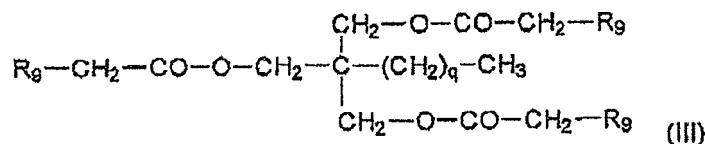
worin:

- R₆ ein Cyano-Radikal oder ein Radikal



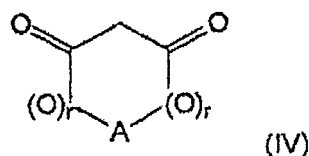
darstellt, worin:

- R₈ ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₆-Alkylradikal oder ein Aminoradikal darstellt,
- c gleich 0 oder 1 ist
- R₇ ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₁₀-Alkylradikal, ein Phenylradikal oder ein Halogenatom darstellt



worin

- R₉ ein Radikal -C≡N oder -CO-CH₃ darstellt,
- q eine von 1 bis 4 variierende ganze Zahl ist



worin

- A ein Radikal -(CH₂)₃- oder -C(CH₃)₂- darstellt,
- r gleich 0 oder 1 ist.

3. Leinwand nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (I) 2,4-Pentandion, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, 2,4-Octandion, Acetoacetamid, Acetoessigsäure, Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, n-Propylacetoacetat, Isopropylacetoacetat, Isobutylacetoacetat, t-Butylacetoacetat, n-Hexylacetoacetat, Malonamid, Malonsäure, Dimethylmalonat, Diethylmalonat, Din-propylmalonat, Diisopropylmalonat, Di-n-butylmalonat, Acetondicarbonsäure und Dimethylacetondicarboxylat ist.
4. Leinwand nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (II) 2-Methylcyanoacetat, 2-Ethylcyanoacetat, 2-n-Propylcyanoacetat, 2-Isopropylcyanoacetat, 2-n-Butylcyanoacetat, 2-Isobutylcyanoacetat, 2-ter-Butylcyanoacetat, 2-Cyanoacetamid und Propandinitril ist.

EP 2 379 465 B1

5. Leinwand nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (III) Trimethylolpropan triacetoacetat und Trimethylolpropan tricyanoacetat ist.
6. Leinwand nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (IV) 1,3-Cyclohexandion und Meldrumsäure ist.
7. Leinwand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydrazid ausgewählt ist aus:
- a) den Monohydraziden der Formel $R_1\text{CONHNH}_2$, worin R_1 ein Alkylradikal oder ein Arylradikal darstellt, wobei ein Wasserstoffatom der Alkyl- oder Arylradikale durch eine Hydroxygruppe oder ein Halogenatom ersetzt werden kann und wobei das Arylradikal durch ein Alkylradikal ersetzt werden kann,
 - b) den Dihydraziden der Formel $\text{H}_2\text{NHN-X-NHNH}_2$, worin X ein Radikal-CO oder -CO-Y-CO darstellt und Y ein Alkylradikal oder ein Arylenradikal ist, wobei ein Wasserstoffatom der Alkyl- oder Arylenradikale durch eine Hydroxygruppe oder ein Halogenatom ersetzt werden kann und wobei das Arylradikal durch ein Alkylradikal ersetzt werden kann,
 - c) den Polyhydraziden, wie den Trihydraziden, den Tetrahydraziden und den Polyhydraziden, die aus einem Hydrazid-Monomer, das eine polymerisierbare Gruppe enthält, gebildet sind.
8. Leinwand nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydrazid Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid, Sebacinsäuredihydrazid, Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid, Diglykolsäuredihydrazid, Weinsäuredihydrazid, Apfelsäuredihydrazid, Isophthalsäuredihydrazid, Terephthalsäuredihydrazid, Carbohydrazid, Zitronensäuretrihydrazid, Pyromellitsäuretrihydrazid, 1,2,4-Benzoltrihydrazid, Nitroloessigsäuretrihydrazid, Cyclohexantricarbonsäuretrihydrazid, Ethylendiamintetraessigsäuretetrahydrazid, 1,4,5,8-Naphthoesäuretetrahydrazid, ein Polyacrylsäurehydrazid oder ein Polymethacrylsäurehydrazid ist.
9. Leinwand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tannin ein Tannin der Mimose, des Quebracho, der Kiefer, der Pekan-Nuss, des Holzes von Schierling oder von Sumach ist.
10. Leinwand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amid Harnstoff, 1,3-Dimethylharnstoff, Ethylharnstoff oder seine Derivate, Biharnstoff, Biuret, Triuret, Acrylamid, Methacrylamid, Polyacrylamide und Polymethacrylamide ist.
11. Leinwand nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Verbindung, die geeignet ist, Formaldehyd einzufangen, von 0,1 bis 500 g/m², vorzugsweise von 0,5 bis 100 g/m² und vorteilhafterweise von 1 bis 50 g/m² variiert.
12. Leinwand nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie auf der Basis von Glasfasern und eventuell von aus einem thermoplastischen organischen Material gebildeten Fasern ist.
13. Leinwand nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Gewebe handelt, das aus Glasfäden, welche aus einer Vielzahl von Glasfilamenten (oder Grundfäden) bestehen oder aus diesen Fäden abgeleitet sind, oder aus Mischfäden, die wenigstens einen Glasfaden bestehend aus einer Vielzahl von Glasfilamenten sowie wenigstens einen Faden bestehend aus einer Vielzahl von Filamenten aus dem vorgenannten thermoplastischen organischen Material umfassen, oder aus "miteinander vermengten" Fäden, die von Glasfilamenten und von Filamenten aus dem vorgenannten organischen Material, welche innig gemischt werden, gebildet sind, erhalten wird.
14. Leinwand nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Kette einen gezwirnten Glasfaden und als Schuss einen nicht gezwirnten, geöffneten Glasfaden umfasst und dass die Feinheit der Kettfäden und Schussfäden von 34 bis 1500 tex variiert.
15. Leinwand nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine flächenbezogene Masse aufweist, die von 30 bis 1000 g/m² variiert.
16. Verfahren zur Herstellung der Malerleinwand nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei man die Malerleinwand einen Foulard (3) oder die Vorrichtung (30) durchlaufen lässt, die zwei Walzen 31a und 31b umfasst, welche jeweils einen mittleren Stutzen 32 zum Zuführen der Appreturzusammensetzung unter Druck aufweisen, und bei der der Umfangsbereich der Walzen mit Löchern 33 versehen ist, die von der Appreturzusammensetzung, welche auf der Malerleinwand abgeschieden wird, durchlaufen werden, die Leinwand getrocknet und eingesammelt wird, **dadurch**

EP 2 379 465 B1

gekennzeichnet, dass es einen Schritt zur Behandlung mit einem Mittel, das geeignet ist, Formaldehyd einzufangen, umfasst.

- 5
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung darin besteht, das Mittel in die Appreturzusammensetzung einzubringen.
- 10
18. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung darin besteht, das Mittel nach dem Foulard (3) oder der Vorrichtung (30) und bevor die Malerleinwand über die Trocknungsvorrichtung (5) läuft aufzubringen.
- 15
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen durch Sprühen einer wässrigen Lösung des Mittels vollzogen wird.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

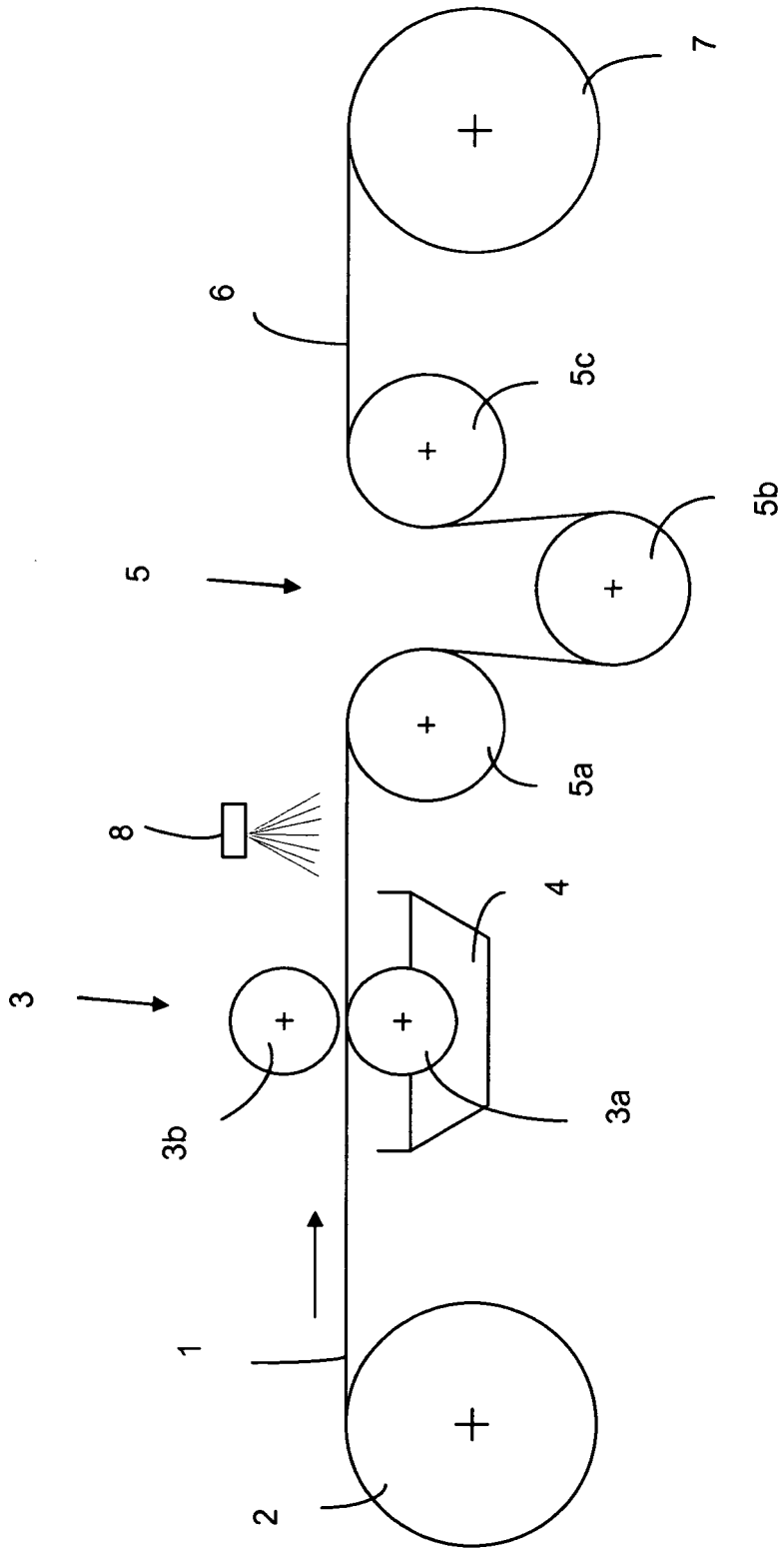


Figure 1

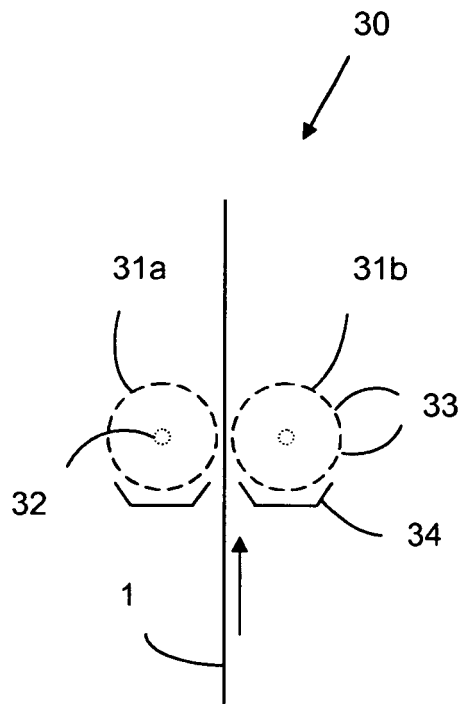


Figure 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20050226761 A [0006]
- EP 1437397 A [0006]
- US 20040101695 A [0007]
- JP 2004115340 A [0007]
- JP 2005230729 A [0008]