(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 083 796***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **18 56508**

(51) Int Cl[8] : ***C 09 D 129/04*** *(2018.01), C 09 D 133/08, 167/08*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 13.07.18.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 17.01.20 Bulletin 20/03.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *CROMOLOGY Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BORONAT MONTFORT IVAN.

(73) **Titulaire(s) :** CROMOLOGY Société par actions simplifiée.

(74) **Mandataire(s) :** PLASSERAUD IP.

(54) COMPOSITION AQUEUSE POUR REVETEMENT AMELIORE.

(57) L'invention concerne une composition aqueuse pour revêtement comprenant au moins un polymère filmogène cationique ou amphotérique et au moins un polymère filmogène non-ionique dans laquelle le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ioniques est compris entre 20/80 et 80/20. L'invention a également pour objet un revêtement obtenu à partir de ladite composition et l'utilisation de cette composition pour la fabrication d'un revêtement, préférentiellement une peinture ou un vernis.

FR 3 083 796 - A1

COMPOSITION AQUEUSE POUR REVETEMENT AMELIORE

Domaine de l'invention

L'invention se rapporte à une composition pour revêtement, plus particulièrement un revêtement tel qu'une peinture ou un vernis présentant un compromis de propriétés amélioré notamment en termes d'adhésion sur supports variés, isolation des taches, résistance à l'abrasion humide, facilité d'utilisation et coût économique raisonnable. L'invention se rapporte également à un revêtement obtenu à partir de la composition précédente et à l'utilisation de ladite composition pour la fabrication d'un revêtement. Le revêtement selon l'invention est particulièrement destiné à être appliqué sur des façades et/ou des murs intérieurs et/ou extérieurs de bâtiment.

Etat de la technique

Les compositions aqueuses pour revêtement sont généralement des compositions anioniques. Elles contiennent des liants polymériques anioniques qui sont notamment combinés à des pigments, des dispersants et des charges pour former le revêtement aqueux final prêt à être appliqué sur le support. Les polymères anioniques comprennent typiquement des groupements fonctionnels anioniques tels que des groupements sulfate ou carboxylate.

Il est généralement difficile de concilier, pour une même composition de revêtement, des propriétés relevant des propriétés des primaires d'accroche (« primer ») telles que notamment une bonne capacité au blocage et/ou à l'isolation des taches et une bonne adhésion multi-support et celle relevant plus particulièrement des couches de finition (« topcoat ») telles qu'une haute résistance à l'abrasion humide et un temps d'ouverture important.

Il a ainsi été proposé de fonctionnaliser les polymères anioniques en particulier avec des amines, des amides ou des groupements acéto-acétate afin d'améliorer les propriétés, notamment les propriétés d'adhésion. Cependant, les propriétés de blocage des taches restent insuffisantes.

Il a également été proposé des compositions comprenant une combinaison d'un polymère filmogène avec des résines échangeuses d'ions. Le document US6,815,466B2 décrit en particulier une composition comprenant un polymère en émulsion et une résine échangeuse d'anions, ladite composition présentant ainsi une bonne capacité au blocage des taches.

Cependant, les résines échangeuses d'ions se présentent sous la forme de particules, par exemple de particules ayant une taille comprise entre 0,5 et 50 µm et il est alors difficile d'obtenir une composition présentant à la fois une bonne stabilité colloïdale et sédimentaire et de bonnes propriétés de couche de finition.

Les présents inventeurs ont cherché à résoudre les problèmes de l'art antérieur en proposant une composition présentant à la fois d'excellentes propriétés de stabilité, d'isolation/blocage des taches, d'adhésion mais également de résistance à l'abrasion humide et de facilité d'emploi, c'est-à-dire présentant un temps d'ouverture long, ces propriétés étant généralement antinomiques.

Objet de l'invention

Un premier objet de l'invention est une composition aqueuse pour revêtement comprenant au moins un polymère filmogène cationique ou amphotérique et au moins un polymère filmogène non-ionique dans laquelle le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est compris entre 20/80 et 80/20.

Le polymère filmogène cationique peut être choisi parmi les acryliques, les styrène-acryliques, les époxy esters, les alkydes et les alkydes modifiés, les polyuréthanes (PU), les copolymères polyuréthane et polycarbonate, les esters de vinyl et les copolymères d'ester de vinyl pris seul ou en association.

Le polymère amphotérique peut être choisi parmi les polymères ou copolymères acryliques ou les alkydes pris seul ou en association.

Le polymère non-ionique peut être choisi parmi les polyuréthanes (PU), les polymères ou copolymères vinyliques, notamment les copolymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique, les polymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle néodécanoate ou les polymères à base d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'acrylique, pris seul ou en association.

Avantageusement, le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est compris entre 25/75 et 75/25, plus préférentiellement entre 30/70 et 70/30, plus préférentiellement encore entre 45/55 et 55/45 ou encore entre 48/52 et 52/48.

Selon un mode de réalisation compatible avec les modes précédents, le poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) est supérieur au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s).

Selon un mode de réalisation, plus de 70% en poids sec, préférentiellement plus de 80% en poids sec, plus préférentiellement encore plus de 90% en poids sec, des composés totaux de la composition autres que lesdits polymères sont de nature (i) non-ionique ou cationique lorsqu'au moins un polymère cationique est présent ou (ii) non-ionique lorsqu'au moins un polymère amphotérique est présent dans la composition.

Selon un mode préféré, le pH est inférieur ou égal à 7, préférentiellement compris entre 2 et 7, plus préférentiellement comprise entre 4 et 6,5.

Avantageusement, au moins un polymère cationique ou amphotérique a été ajouté sous forme d'émulsion ou de solution.

L'invention a également pour objet un revêtement obtenu à partir de la composition ci-dessus décrite et l'utilisation de cette composition pour la fabrication d'un revêtement, préférentiellement une peinture ou un vernis.

Description

Sauf mention contraire, les définitions des normes ISO 1514 : « *Peintures et vernis — Panneaux normalisés pour essais* », ISO 2808 : « *Peintures et vernis — Détermination de l'épaisseur du feuil* », ISO 4618:2014 : « *Peintures et vernis — Termes et définitions* » et ISO 3251 :2008 : «*Peintures, vernis et plastiques -- Détermination de l'extrait sec* » s'appliquent.

Les revêtements, en particulier les revêtements muraux, peuvent être caractérisés par leur résistance à l'abrasion humide. Cette dernière correspond à la résistance du feuil de revêtement à des lavages répétés et est déterminée selon la norme ISO 11998 :2006. Ainsi, plus le revêtement est résistant à l'abrasion humide, moins il y a de perte d'épaisseur du feuil lors d'un frottement humide.

Brièvement, la résistance à l'abrasion humide est évaluée à l'aide d'un appareil d'abrasion humide. Un feuil humide de revêtement est appliqué sur une carte *Leneta*. Suite à un séchage de 28 jours à 23 ±2°C à une humidité relative de 50±5 %, le feuil est soumis à un cycle de 40 ou 200 frottements (20 ou 100 allers-retours) selon la classification EN13300. La perte d'épaisseur du feuil suite à l'abrasion humide est mesurée. La résistance à l'abrasion humide est classifiée en utilisant la norme EN 13300 comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Il existe cinq classes de résistance à l'abrasion humide :

Classification (EN13300)	**Perte d'épaisseur du film**
Classe 1	inférieur à 5 µm à 200 frottements
Classe 2	entre 5 et 20 µm à 200 frottements
Classe 3	entre 20 et 70 µm à 200 frottements
Classe 4	inférieur à 70 µm à 40 frottements
Classe 5	supérieur à 70 µm à 40 frottements

Une peinture résistante à l'abrasion humide de classe 1 signifie que son feuil de peinture perd moins de 5 µm d'épaisseur suite à 200 frottements.

Les revêtements peuvent également être caractérisés selon leur capacité à l'isolation ou au blocage des taches (« stainblocking » en anglais). Cette propriété permet ainsi de pouvoir appliquer le revêtement sur un support taché sans que lesdites taches ne soient solubiliser et/ou ne puissent migrer dans le revêtement, dans les différentes couches déposées successivement, jusqu'à la surface libre desdites couches de revêtement. Plus particulièrement, les taches ne sont pas ou sensiblement moins visibles une fois qu'une ou plusieurs couches de revêtement ont été appliquées sur le support taché.

Le terme "tache" est destiné à englober littéralement toute marque, imperfection, décoloration ou tout dépôt, visible ou non visible à l'œil nu, qui affecterait la capacité à recouvrir de manière satisfaisante le support avec une ou plusieurs couches de revêtement. Le terme "tache" comprend donc, sans limitation, les marques provoquées par les encres, les crayons, le rouge à lèvres, les crayons à graisse, les résidus de fumée, les tanins, l'eau et similaires. Ces taches peuvent être trouvées sur les murs résidentiels ou commerciaux, sur des substrats en bois, sur des substrats en bois composite, sur des substrats en béton, sur des substrats en papier normalement peint avec une ou plusieurs couches de revêtement liquide.

Dans le cadre de la présente invention, des tests qualitatifs et comparatifs ont été effectués. Une peinture acrylique pour plafond et murs a été appliquée sur un substrat et laissée sécher pendant 28 jours à température ambiante. Après cette période, la surface a été divisée en bandes de 2 cm de large et sur les bandes alternées, seize taches de nature différente ont été faites sur la peinture acrylique en appliquant avec l'outil le plus approprié les composés suivants : marqueur permanent noir et rouge, boisson gazeuse à base de cola, café, thé, vin rouge, vinaigre rouge, solution de tanin, solution de tabac, crayon de couleur, stylo noir et rouge, solution de rouille, solution de colorant alimentaire rouge, suie et rouge

à lèvres. Les taches ont été laissées sécher pendant une nuit puis doucement nettoyées avec un papier sec pour enlever l'excès de tache. Trois couches des revêtements à tester ont été appliquées successivement sur la surface tâchée, un temps de séchage de 24h à 23 ±2°C à une humidité relative de 50±5 % a systématiquement été respecté.

Une évaluation quantitative a été effectuée grâce à une mesure de différence de couleur déterminée selon l'espace chromatique L*a*b* CIE 1976, généralement nommé CIELAB. L'espace CIELAB est un espace de couleurs particulièrement utilisé pour la caractérisation des couleurs de surface. Trois grandeurs caractérisent les couleurs :

_ la clarté L* qui dérive de la luminance de la surface ;

_ les deux paramètres a* et b* qui expriment l'écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté.

L'existence d'une surface grise, achromatique, implique d'indiquer explicitement la composition de la lumière qui éclaire la surface colorée. Dans le cadre de la présente description, cette source de lumière est la lumière du jour normalisée D65. L'espace chromatique CIELAB est défini à partir de l'espace CIE XYZ. Par rapport à ce dernier, il présente l'avantage d'une répartition des couleurs plus conforme à la perception des écarts de couleur par le système visuel humain. L'écart de couleur entre la couleur *a* (couleur de la peinture appliquée en 3ème et dernière couche sur la tache) et la couleur *b* (couleur de la peinture appliquée en 3ème et dernière couche sur le support non tâché), ΔE_{ab}, se mesure avec l'équation :

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

où :

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*,$$
$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*,$$
$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^*.$$

Plus ΔE_{ab} est proche de zéro, plus le revêtement présente une bonne capacité d'isolation des taches.

Dans le cadre de la présente description,

- « ΔE_{ab} moyen » a été déterminé et correspond à la moyenne des seize ΔE_{ab} obtenus pour chacune des taches ;

- « ΔE_{ab} suie » a été déterminé et correspond au ΔE_{ab} obtenu pour une tache de suie ;
- « ΔE_{ab} colorant alimentaire rouge » a été déterminé et correspond au ΔE_{ab} obtenu pour une tache de colorant alimentaire rouge ;

Dans le cadre de la présente invention, l'adhésion du revêtement a également été évaluée selon la norme ISO 2409:2013. Cette méthode évalue la résistance des revêtements à la séparation par rapport aux supports sur lesquels ils sont appliqués lorsqu'un motif en quadrillage à angle droit est coupé dans lesdits revêtements, la découpe pénétrant dans les supports. La propriété déterminée par cette procédure dépend en particulier de l'adhérence du revêtement à la couche précédente ou au support. Cette procédure ne doit cependant pas être considérée comme un moyen de mesurer l'adhérence en tant que telle mais comme un moyen de comparaison de l'adhésion entre différents revêtements donnés. On attribue un score de 0 à un revêtement présentant la meilleure adhésion par rapport aux autres et un score plus élevé pour les revêtements présentant une moindre adhésion.

Le temps d'ouverture (« open time » en anglais) a été évalué en utilisant la norme ASTM D7488-11 (2016). Comme les revêtements à l'eau ont tendance à sécher très rapidement, cela provoque souvent des défauts d'aspect final des zones peintes. Ceci est particulièrement vrai pour les revêtements comprenant moins de 100 g/l de composés organiques volatils pour lesquels des quantités plus faibles de solvants sont présentes dans le revêtement. La présente méthode est un moyen de déterminer le temps d'ouverture possible avant qu'une nouvelle couche de revêtement puisse être appliquée dans une zone déjà peinte. Pour ce faire, une couche du revêtement est appliquée sur un papier de contraste avec un cadre d'application. Alors que ladite couche de revêtement est encore humide, un certain nombre de croix sont faites avec une spatule. Le temps t_0 est déterminé et les croix de repère sont repeintes à intervalles de temps donnés avec une brosse et une faible quantité de revêtement. Le temps t_1 correspond au temps à partir duquel les croix ne peuvent plus être repeintes complètement et le temps d'ouverture (en heures) est la différence de temps entre t_1 et t_0.

Selon la présente invention, il a été découvert qu'une composition aqueuse de revêtement comprenant notamment la combinaison d'au moins un polymère filmogène cationique ou amphotérique et d'au moins un polymère filmogène non-ionique et dans laquelle le rapport en poids sec de polymère cationique ou amphotérique par rapport au poids sec de polymère

non-ionique est compris entre 20/80 et 80/20, permet d'obtenir un excellent compromis de propriétés. Ces propriétés, généralement antinomiques, sont en particulier une bonne adhésion sur supports variés, une excellente capacité à isoler les taches, une résistance élevée à l'abrasion humide, une facilité d'utilisation en raison d'un temps d'ouverture long et un coût économique raisonnable.

Au sens de la présente innovation, on entend par « polymère filmogène » un liant ou une résine qui, après durcissement, forme sur le support un feuil continu et adhérent, aux propriétés spécifiques. Ces polymères ou macromolécules sont des composés organiques ou minéraux dont les masses moléculaires sont comprises entre 300 et 10^6 daltons. Il existe différents types de polymères filmogènes :

i) les polymères d'origine naturelle, tels que les résines et les gommes naturelles ;

ii) les polymères artificiels, obtenus par réactions chimiques sur des polymères naturels en vue d'en modifier leur masse moléculaire et leur solubilité et tels que les nitrates de cellulose ;

iii) les polymères synthétiques principalement synthétisés par voie radicalaire en milieu solvant ou aqueux (polymères vinyliques), par polycondensation (résines polyesters, résines aminoplastes...), par polyaddition (résines époxydes polyuréthanes).

Dans le domaine des peintures et vernis, les polymères filmogènes sont particulièrement bien connus puisqu'ils sont l'élément principal des compositions de peinture et vernis comme indiqué en particulier dans le manuel reflétant les connaissances générales dans le domaine « Technique de l'ingénieur – Formulation des peintures - Mise en œuvre des polymères utilisés », Jean-Claude Laout (Réf. J2272 v1, date de publication : 10 sept. 2005).

Les polymères filmogènes selon la présente invention forme un feuil continu et adhérent sur le support par simple séchage de 24h à 23 ±2°C à une humidité relative de 50±5 %. Dans le cadre de la présente innovation, les polymères nécessitant une électrodéposition ou l'utilisation de photoinitiateurs pour la formation d'un feuil continu et adhérent sont exclus de la définition des polymères filmogènes. Ces polymères particuliers nécessitent en effet un procédé de dépôt tout à fait spécifique pour former le feuil final, le domaine technique de ce procédé n'est pas celui du procédé selon la présente innovation.

Les résines échangeuses d'ions sous forme de billes ou particules de grosses tailles, par exemple de l'ordre de 0,1 ou 0,5 µm et jusqu'à 50 µm ou plus ne sont pas des polymères

filmogènes au sens de la présente invention. Outre le fait que de telles résines ne sont pas aptes à former un feuil continu et adhérent, elles ne permettent pas une bonne stabilité colloïdale ou sédimentaire des compositions ou nécessitent d'être utilisées en association avec des composés ioniques. A titre d'exemples, les résines échangeuses d'anions peuvent être stabilisées par des polymères ou copolymères comprennent des fonctions anioniques.

Au sens de la présente innovation, on entend par « polymère cationique » un polymère chargé positivement dans les conditions de la composition. Il s'agit de préférence de polyélectrolytes, de cationomères ou de polymères halato-téléchéliques. Il peut s'agir de polymères ioniques dépendants du pH tels que le poly(hydrochlorure d'allylamine) ou le poly(N-vinylimidazole) ou de polymères ioniques permanents tel que le poly(vinylimidazole quaternisé). Lorsqu'au moins un polymère dépendant du pH est présent dans la composition, le pH est avantageusement compris entre 4 et 9, préférentiellement entre 4 et 8, plus préférentiellement entre 4 et 6,5 ou encore entre 4 et 5. Selon un mode de réalisation, il s'agit d'un polymère polyaminé et protonisé. Le polymère cationique est préférentiellement protonisé par un monoacide faible comme l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide lactique.

Le polymère cationique peut être choisi parmi les acryliques, les styrène-acryliques, les époxy esters, les alkydes et les alkydes modifiés, les polyuréthanes (PU), les copolymères polyuréthane et polycarbonate, les esters de vinyl et les copolymères d'ester de vinyl pris seul ou en association. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer :

- parmi les polymères acryliques : les dispersions de polymères acryliques pures telles que Crilat 4896 (Vinavil) ayant un extrait sec d'environ 28% ou Ecronova RA 160 Plus (Michelman) ayant un extrait sec d'environ 56% ou Mowinyl 7820 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.) ayant un extrait sec d'environ 45% ; les émulsions de polymères acryliques pures telles que Ecronova RA 180 Plus (Michelman) ayant un extrait sec d'environ 44% ; les solutions d'un polymère acrylique pure telles que WorléeCryl 7712 H (Worlée-Chemie GbmH) ayant un extrait sec d'environ 40% ou WorléeCryl 7712 W (Worlée-Chemie GbmH), ayant un extrait sec d'environ 26% ou encore WorléeCryl 8721 (Worlée-Chemie GbmH), ayant un extrait sec d'environ 30% ;
- parmi les PU ou copolymères polyuréthane et polycarbonate : les dispersions de polyurethane telles que Esacote MD 30 (Lamberti) ayant un extrait sec d'environ

30% et Esacote MD 15 (Lamberti) avec un extrait sec d'environ 30% ; les dispersions de copolymère polyuréthane et polycarbonate telles que Alberdingk CUD 4835 VP (Alberdingk) avec un extrait sec d'environ 30%, ces dernières dispersions étant particulièrement préférées dans les compositions selon l'invention car elles leur confèrent notamment une excellente résistance à l'élongation ;

- parmi les copolymères d'acrylique et styrène : les dispersions de copolymère d'acrylique et styrène telles que Picassian AC-146 (Sthal) ayant un extrait sec d'environ 40% ; les compositions comprenant ces dispersions sont avantageuses car elles présentent notamment une bonne résistance à l'abrasion en humide ;
- parmi les époxy esters : les dispersions à base d'époxy ester telles que Duroxyn® EF 2107W/45WA (Allnex) ayant un extrait sec d'environ 45% ou Duroxyn® EF 2406w/40W (Allnex) ayant un extrait sec d'environ 45%. Duroxyn® EF 2107W/45WA confère notamment aux compositions plus de flexibilité, la composition pouvant être appliquée sur de surfaces soumises aux mouvements comme le bois. Les compositions comprenant Duroxyn® EF 2406w/40W sont particulièrement adaptées pour des supports rigides tels que notamment les métaux.

Dans le cas d'une association de polymères cationiques, l'inventeur a en particulier obtenu d'excellents résultats en combinant une dispersion de PU cationique avec une émulsion acrylique cationique ou encore une dispersion acrylique cationique et une émulsion acrylique cationique. Ces résultats ont notamment été obtenus en associant l'une ou l'autre de ces combinaisons de polymères cationiques avec un polymère non-ionique stabilisé tel qu'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère cationique comprend au moins un alkyde protonisé, avantageusement sous forme d'une émulsion. Avantageusement, il peut s'agir d'un alkyde obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US8202921B2. Un tel polymère permet notamment l'obtention d'une composition présentant une excellente résistance aux taches.

Dans un autre mode de réalisation préféré, éventuellement combinable avec les modes de réalisation précédents, le polymère cationique comprend au moins un polymère acrylique filmogène, préférentiellement sous forme d'une solution pure ayant préférentiellement un extrait sec compris entre 25 et 45% en poids, préférentiellement entre 25 et 35% en poids. Un tel polymère permet notamment l'obtention d'une composition présentant de très bonnes propriétés d'adhésion.

Au sens de la présente innovation, on entend par « polymère amphotérique » un polymère pouvant à la fois se comporter comme une base et pouvant accepter un ou plusieurs protons ou comme un acide et pouvant perdre un ou plusieurs protons.

Le polymère amphotérique de la composition selon l'invention peut être choisi parmi les polymères ou copolymères acryliques ou les alkydes, pris seul ou en association. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer :

- parmi les polymères acryliques : des copolymères acryliques tels que Hydropliolite 050 (Omnova Solutions) à base de la technologie core-shell qui incorpore des monomères promoteurs d'adhérence à un extrait sec d'environ 40% ;
- parmi les alkydes : les émulsions à base d'un alkyde à base d'huile, par exemple d'huile de ricin, tel que Necowel 4300 (ASK Chemicals GmbH) présentant une longueur d'huile (35%) modifiée avec des groupes cationiques et un extrait sec d'environ 43% ou les émulsions à base d'un alkyde à base d'acides gras saturés modifié avec des groupes cationiques telles que Necowel 4400 (ASK Chemicals GmbH) ayant un extrait sec d'environ 43%.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition comprend au moins une émulsion à base d'un alkyde à base d'huile telle que notamment Necowel 4300 (ASK Chemicals GmbH) présentant une longueur d'huile (environ 35%) modifiée avec des groupes cationiques et un extrait sec comprise entre 40 et 50% en poids (préférentiellement environ 43%) ou des copolymères acryliques tels que notamment Hydropliolite 050 (Omnova Solutions) à base de la technologie core-shell qui incorpore des monomères promoteurs d'adhérence avantageusement à un extrait sec d'environ 40% en poids. De telles compositions présentent une bonne résistance à l'abrasion, en particulier ces compositions peuvent être classifiées en classe 2 selon la norme EN 13.300.

Avantageusement, la composition comprend des copolymères acryliques tels que notamment Hydropliolite 050 (Omnova Solutions) à base de la technologie core-shell qui incorpore des monomères promoteurs d'adhérence préférentiellement à un extrait sec d'environ 4% en poids, qui présentent l'avantage de ne pas jaunir et de ne pas dégager d'aldéhydes.

Dans un autre mode de réalisation, la composition comprend une émulsion à base d'un alkyde à base d'huile telle que notamment Necowel 4300 (ASK Chemicals GmbH) présentant une longueur d'huile (préférentiellement environ 35%) modifiée avec des groupes cationiques et un extrait sec d'environ 43% en combinaison avec un liant non-

ionique tel qu'un copolymère de vinyle acétate et vinyle ester de l'acide versatique. A titre préféré, ledit copolymère peut être une dispersion de copolymère de vinyle acétate et vinyle ester de l'acide versatique, avec un extrait sec d'environ 55%. Plus particulièrement, il peut s'agir du produit Polidisp 7215 (Resiquica – Resinas Químicas, SA). Un tel mode de réalisation permet en particulier l'obtention d'une composition présentant une résistance à l'abrasion en humide de classe 1 selon EN 13300 et d'excellentes propriétés d'isolation de taches.

Au sens de la présente innovation, on entend par « polymère non-ionique » un polymère qui ne comporte pas de charge dans les conditions de la composition.

Le polymère non-ionique de la composition selon l'invention peut être choisi parmi les polyuréthanes (PU), les polymères ou copolymères vinyliques, notamment les copolymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique, les polymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle néodécanoate ou les polymères à base d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'acrylique, pris seul ou en association. Selon un mode avantageux, la composition comprend au moins un PU, préférentiellement une dispersion de PU (PUD). Selon un autre mode de réalisation, combinable avec le mode précédent, la composition comprend au moins un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique, préférentiellement une émulsion aqueuse d'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique ayant avantageusement un extrait sec compris entre 53 et 57% en poids.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition comprend au moins un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinylenéodécanoate.

Le polymère « non-ionique » de la composition peut être choisi parmi :

- les copolymères à base de vinyl acetate et vinyle neodecanoate, notamment ceux en dispersion tels que notamment Mowilith LDM 2110 (Celanese Emulsions GmbH) ayant un extrait sec d'environ 50% ;
- les copolymères à base de vinyle, éthylène et acrylique, notamment ceux en dispersion tels que Mowilith LDM 1865 (Celanese Emulsions GmbH) ayant un extrait sec d'environ 53% ;
- les copolymères de vinyle acétate et vinyle ester de l'acide versatique, notamment ceux en dispersion tels polymère en dispersion tels que Polidisp 7215 (Resiquica – Resinas Químicas, SA) ayant un extrait sec d'environ 55%; ou Polidisp 7218 (Resiquimica – Resinas Químicas, SA) ayant un extrait sec d'environ 53% ou

encore Polidisp 7252 (Resiquimica – Resinas Químicas, SA) ayant un extrait sec d'environ 51% ;

- les polyuréthanes à base polyéther aliphatique isocyanate, notamment ceux en dispersion tels que Witcobond W-320 (Lanxess AG) aynat un extrait sec d'environ 35%.

Le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est préférentiellement compris entre 25/75 et 75/25, plus préférentiellement entre 30/70 et 70/30, plus préférentiellement encore entre 45/55 et 55/45 ou encore entre 48/52 et 52/48.

Selon un mode de réalisation compatible avec le mode précédent, le poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) est supérieur au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s).

Le rapport spécifique en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au(x) polymère(s) non-ionique(s) permet notamment l'obtention d'un compromis de propriétés optimisé.

Les polymères peuvent se présenter sous forme de dispersion, d'émulsion et/ou de solution. Selon un mode de réalisation préféré, les solutions de polymères sont préférées pour les polymères cationiques et les émulsions sont préférées pour les polymères amphotèriques et non-ioniques. Avantageusement, la longueur d'huile de l'émulsion du polymère alkyde est comprise entre 10 et 70%, préférentiellement entre 20 et 50%, plus préférentiellement encore entre 30 et 40%. Les présents inventeurs ont constaté une meilleure capacité d'isolation des taches lors de l'utilisation des polymères cationiques ou amphotériques sous forme d'émulsion, plutôt que sous forme de dispersion. Cette capacité d'isolation de taches est encore meilleure lors de l'utilisation des polymères cationiques ou amphotériques sous forme de solution.

Au sens de l'invention, la nature cationique, amphotérique ou non-ionique du polymère est celle du polymère avant son ajout dans la composition. Ainsi la composition comprend au moins un polymère filmogène cationique ou amphotérique et au moins un polymère filmogène non-ionique dans laquelle le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est compris entre 20/80 et 80/20. Une telle composition comprend des groupes cationiques

actifs ou libres de sorte qu'ils sont aptes à former des liaisons ioniques avec des composés anioniques, notamment des taches et plus particulièrement des taches de tanins, colorant alimentaire rouge et suie. Les taches sont généralement de nature anionique. La composition présente avantageusement une capacité à l'isolation ou blocage des taches, notamment des taches de suie, tanins et colorant alimentaire rouge telle que $\Delta E_{ab} \leq 1,0$, préfére,tiellement $\leq 0,5$, plus préférentiellement encore $\leq 0,3$.

Outre des polymères et de l'eau, la composition aqueuse peut également comprendre d'autres composés tels que notamment un ou plusieurs pigments, dispersants, agents mouillants, agents anti-mousse, charges, tensioactifs, opacifiants, épaississants, agent d'égalisation, agents coalescents, biocides, agent antigel, antioxydants. Selon un mode de réalisation avantageux, plus de 70% en poids sec, préférentiellement plus de 80% en poids sec, plus préférentiellement plus de 90% en poids sec ou encore plus de 95 ou même 98% en poids sec, des composés totaux autres que lesdits polymères sont de nature (i) non-ionique ou cationique lorsqu'au moins un polymère cationique est présent ou (ii) non-ionique lorsqu'au moins un polymère amphotérique est présent dans la composition.

Par « composé non-ionique » on entend un composé qui ne comporte pas de charge dans les conditions de la composition. Par « composé cationique » on entend un composé chargé positivement dans les conditions de la composition.

Pour ajuster le profil rhéologique de la composition, au moins un épaississant peut être ajouté dans la composition. Il peut s'agir d'un épaississant non-ionique choisi parmi les polyuréthanes tel que Coapur 6050 (Coatex) ; Coapur 3025 (Coatex) ; Coapur 3020 (Coatex) ; Coapur 2025 (Coatex) ; Coapur 975 W (Coatex) ; Coapur 830 W (Coatex) ; Coapur 817 W (Coatex) ; Coapur 520 W (Coatex) ; Coapur XS 71 (Coatex) ; Coapur XS 22 (Coatex) ; Coapur XS 83 (Coatex) ; Coapur 975 W (Coatex) ; Rheovis PU 1185 (BASF) ; Rheovis PU 1191 (BASF) ; Rheovis PU 1214 (BASF) ; Rheovis PU 1215 (BASF) ; Rheovis PU 1190 (BASF) ; Rheovis PU 1280 (BASF) ; Rheovis PU 1270 (BASF) ; Rheovis PU 1251 (BASF) ; Rheovis PU 1190 (BASF) ; Rheovis PU 1291 (BASF) ; Rheovis PU 1250 NC (BASF) ; Additol VXW 6360 (Allnex) ; Aquaflow NHS-300 E (Ahsland) ; Aquaflow NHS 360 (Ashland) ; Aquaflow NLS 210 (Ashland) ; Borchi Gel L 76 (OMG Borchers GmbH) ; Borchi Gel LW 44 (OMG Borchers GmbH) ; Borchi Gel PW 25 (OMG Borchers GmbH) ; Rheolate FX 1080 (Elementis Specialities) ;

Rheolate 299 (Elementis Specialities) ; Rheolate 266 (Elementis Specialities) ; Rheolate 212 (Elementis Specialities) ; Rheolate 678 (Elementis Specialities) ; Viscolam PS 166 (Lamberti) ; Viscolam PS 167 (Lamberti) ; Viscolam PS 202 (Lamberti), pris seul ou en association. Préférentiellement, un éther de cellulose ou un dérivé de celui-ci peut être utilisé. Un tel éther de cellulose peut être choisi parmi Natrosol 250 Hydroxyethylcellulose (Ashland) ; Natrosol Plus 330 PA (Ashland) ; Natrosol Plus 330 HMHEC (Ashland) ; Natrosol HE 10K (Ashland) ; Natrosol HE 3KB (Ashland) ; Tylose MB 10008 P4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose MH 15002 P6 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose MH 50 G4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose MH 30000 YP4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose H 15000 YP2 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose 30000 YP2 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose 10015 P4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose MH 6000 YP4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose H 10000 NG4 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose HS 1000 YP2 (SE Tylose GmbH & Co. KG) ; Tylose HS 6000 YP2 (SE Tylose GmbH & Co. KG) pris seul ou en association.

Les épaississants sont avantageusement choisis parmi les éthers de cellulose pour obtenir une viscosité qui évite la sédimentation des particules plus denses, ou parmi les épaississants associatifs du type polyuréthane pour affiner la rhéologie de la composition. Pour cela, on utilise des combinaisons d'épaississants du type newtonien et/ou pseudo plastique. L'inventeur a mis en évidence que l'utilisation de Natrosol Plus 330 PA ou Natrosol Plus 330 HMHEC permet de minimiser les éclaboussures pendant le processus d'application à rouleau, contrairement à ce qui a été mis en évidence avec les grades de Tylose ou avec le Natrosol HE 10K. Avec la combinaison de Viscolam PS202 (newtonien) et Viscolam PS167 (pseudoplastique) ou la combinaison de Coapur 3025 (newtonien) et Coapur 6050 (pseudoplastique), on peut affiner la viscosité Brookfield et ICI. A la place du Coapur 3025, on peut utiliser le Coapur 2025 ou encore le Coapur XS 22. A la place du Coapur 6050 on peut utiliser, par exemple, le Coapur XS 83. L'inventeur a trouvé que différentes combinaisons d'épaississants peuvent être utilisées pour ajuster le profil rhéologique souhaité.

La composition peut en outre comprendre un ou plusieurs pigments. Il peut s'agir d'un pigment tel que le dioxide de titane. Un tel pigment non-ionique n'affecte pas les propriétés d'usage de la composition. Il peut s'agir en particulier de Tiona 121 (Cristal Global) ; Tiona 595 (Cristal Global) ; Tiona 113 (Cristal Global) ; RC 823 (Cinkarna) ; RC 833 (Cinkarna) ; RC 813 (Cinkarna) ; Ti-Pure R-900 (Chemours) ; Ti-Pure R-901

(Chemours) ; Ti-Pure R-706 (Chemours) ; Ti-Pure R-746 (Chemours) ; Tioxide TR-92 (Venator) ; NTR-606 (Ningbo Xinfu Titanium Dioxide Co., Ltd.) ; Billions BLR-895 (Lomon Billions) ; Billions BLR-698 (Lomon Billions) ; Billions BLR-699 (Lomon Billions) ; Billions BLR-896 (Lomon Billions) ; Pretiox RGU (Precheza) ou encore Pretiox RGZW (Precheza), pris seul ou en association. La fabrication du TiO2 utilise soit un procédé au sulfate soit un procédé au chlorure. En général, les différents TiO_2 peuvent être utilisés. Cependant, le TiO2 obtenu à partir du procédé au chlorure permet d'obtenir des blancheurs plus élevées que lorsque l'on utilise à quantité égale un TiO2 obtenu à partir du procédé au sulfate. Ainsi, Tiona 595, Tiona 113 ou Ti-Pure R-706 (procédé au chlorure) permettent l'obtention d'une composition aux propriétés plus blanches que RC 823, NTR-606 ou Billions BLR-699 (procédé au sulfate). La composition comprend donc préférentiellement au moins un TiO2 obtenu à partir du procédé au chlorure, préférentiellement au moins un TiO2 choisi parmi Tiona 595, Tiona 113 ou Ti-Pure R-706.

La composition peut en outre comprendre une ou plusieurs charges. Les charges peuvent être choisies parmi les kaolins naturels ou calcinés ; les barytes ; les combinaisons calcinées ou non de silice corpusculaire et de kaolinite lamellaire ; les talcs et le mica. Selon un mode préféré dans lequel la composition comprend préférentiellement au moins un polymère cationique, ladite composition comprend moins de 30% en poids de carbonates de calcium par rapport au poids total de la composition humide ; préférentiellement moins de 25% en poids par rapport au poids total de la composition humide et encore moins de 15% en poids par rapport au poids total de la composition humide. Selon un mode préféré, lorsque la composition comprend au moins un polymère cationique, ladite composition est exempte de carbonate de calcium. Par « exempte » on entend une composition contenant moins de 5% en poids d'extrait sec, préférentiellement moins de 2%, plus préférentiellement moins de 0.5% en poids par rapport au poids total de l'extrait sec de la composition. L'utilisation des carbonates de calcium amène en effet à la coagulation de certains liants à base de polymères cationiques ce qui affecte particulièrement les propriétés d'isolation des taches. Une telle propriété est en particulier fortement impactée lors du passage de pH de la zone acide (inférieur à 7) à la zone basique (supérieur à 7). Un pH basique favorise la solubilisation des taches anioniques.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition présente un $pH \leq 7$, plus préférentiellement compris entre 2 et 7, plus préférentiellement encore comprise entre 4 et 6,5.

Les charges peuvent être choisies parmi Dorkafill C1, Dorkafill H and Dorkafill Pro_Void (Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG) ; Silfit Z 91 (Hoffmann Minerals) ; Aktifit AM (Hoffmann Minerals); Aktifit PF 111 (Hoffmann Minerals); Sillitin Z 68 (Hoffmann Minerals); Aktisil AM (Hoffmann Minerals); Optimat 2550 (Imerys); Optimat 3060 (Imerys); Optimat 2040 (Imerys); Kaolin – Special (Minerals i Derivats); Kaolin – Supreme (Minerals i Derivats); Kaolin – M (Minerals i Derivats); Kaolin – A (Minerals i Derivats); Aspanger Mica TF (Aspanger); Aspanger Mica TG (Aspanger); Aspanger Mica 900 (Aspanger); Aspanger Mica TM (Aspanger); Burgess Iceberg (Burgess Pigment Companz); Optigloss (Imerys); Polwhite B (Imerys); Opacilite (Imerys); PoleStar 200P (Imerys); PoleStar 400 (Imerys); Kaolin (Provençale, SA); Speswhite (Lehvoss Group); Luzenac 10M2 (Imerys); Fintalc M03 (Mondo Minerals); Fintalc M50 (Mondo Minerals); Minex S-10 (Sibelco); Minex S-7 (Sibelco); Minex S-4 (Sibelco); Steamat (Imerys); Steabright (Imerys); Plastorit 000 (Imerys); et d'autres. Entre les carbonates de calcium, on peut choisir entre Omyacarb Extra GU (Omya); Omyacarb Extra CL (Omya); Omyacarb 2 Extra CL (Omya); Omyacarb 5 Extra CL (Omya); Criscal 1 (Provençale); Criscal 2 (Provençale); Criscal 5 (Provençale); Criscal 10 (Provençale); Mikhart MU08 (Provençale); Mikhart MU12 (Provençale); Mikhart 1 (Provençale); Mikhart 2 (Provençale); Mikhart 5 (Provençale); Mikhart 10 (Provençale); Mikhart SPL (Provençale); Calprec PA (Calcinor) ; Calprec PR (Calcinor), pris seul ou en association. La distribution des tailles de particules et des prises d'huile des différentes charges est prise en considération par le formulateur pour ajuster la performance du produit. On sait que les particules plus fines peuvent être utilisées comme diluants du dioxyde de titane, fait qui va aider à augmenter l'opacité du recouvrement. De la même façon, les particules plus grossières auront une contribution à la réduction de la brillance. Dans le cas des particules plus fines qui peuvent améliorer l'opacité, on trouve notamment le Silft Z 91, Aktifit AM, Aktifit PF 111, Sillitin Z 68 ; Aktisil AM, Dorkafill C1, Opacilite, PoleStar 200P, Omyacarb Extra CL ; Calprec PA ; Mikhart MU08. Pour les charges qui contribuent à réduire la brillance, l'inventeur a obtenu de bons résultats avec les produits Dorkafill Pro_Void, Steamat et Optimat 2550, Mikhart SPL.

La composition peut en outre comprendre un ou plusieurs mouillants ou dispersants choisis parmi Borchi Gen 1252 (OMG Borchers GmbH) ; Borchi Gen DFN (OMG Borchers GmbH) ; Additol VXW 6208 (Allnex) ; Edaplan 490 (Munzing) ; Metolat 355 (Munzing) ;

Metolat 388 (Munzing) ; Edaplan 397 (Munzing) ; Disperbyk-2012 (BYK Chemie) ; Disperbyk-190 (BYK Chemie) ; Disperbyk-192 (BYK Chemie) ; Disperbyk-187 (BYK Chemie) ; Disperbyk-187 (BYK Chemie) ; Disperbyk-102 (BYK Chemie) ; Syntrho-Pon 9 TDK (Synthron) ; Disperbyk-2096 (BYK Chemie) ; Disperbyk-191 (BYK Chemie) ; Nuosperse FN 211 (Elementis Specialities) ; Tego Dispers 750 W (Evonik) ; Tego Dispers 650 (Evonik) ; Tego Dispers 662C (Evonik), pris seul ou en association. Le choix parmi ces agents dispersants se réalise à partir notamment de la compatibilité de chacun avec les polymères filmogènes de la composition. L'inventeur a obtenu de bonnes performances avec du Disperbyk-190 avec la plupart des combinaisons de polymères de la composition. Le Borchi Gen DFN est plus adéquat pour les compositions comprenant du WorléeCryl 7712 H car la viscosité n'augmente pas avec le temps comme ceci se produit avec du Disperbyk-190.

La composition peut en outre comprendre un ou plusieurs agents anti-mousse choisis parmi Foamaster MO 2111 (BASF) ; Foamaster MO 2134 (BASF) ; Foamaster MO 2192 (BASF) ; BYK 030 (BYK Chemie) ; BYK-024 (BYK Chemie) ; BYK-022 (BYK Chemie) ; BYK-025 (BYK Chemie) ; BYK-028 (BYK Chemie) ; BYK-1610 (BYK Chemie) ; BYK-1615 (BYK Chemie) ; BYK 1723 (BYK Chemie) ; BYK-1724 (BYK Chemie) ; BYK-1611 (BYK Chemie) ; BYK-1640 ((BYK Chemie) ; BYK-012 (BYK Chemie), pris seul ou en association. Pour une bonne performance pendant le processus de fabrication, l'inventeur a obtenu de bons résultats avec Foamaster MO 2134 qui évite la présence d'air dans le revêtement. Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend Foamster MO 2134 en association avec au moins l'un des composés suivants : BYK-024, BYK-022 ou BYK-028. Combinés au Foamster MO 2134 et pris seul ou en association, ces composés permettent l'obtention d'une composition qui ne présente pas de défauts de surface une fois appliquée.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition contient moins de 10% en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la composition humide, préférentiellement moins de 5%, plus préférentiellement moins de 2% ou encore moins de 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition humide.

La viscosité à haute cisaillement, ou viscosité ICI, est mesurée à 10 000 s^{-1} selon la norme ISO 2884-1 :1999 (Peintures et vernis -- Détermination de la viscosité au moyen de viscosimètres

rotatifs -- Partie 1: Viscosimètre à cône et plateau fonctionnant à gradient de vitesse de cisaillement élevé). La viscosité est une caractéristique importante de la composition finale afin de permettre une bonne application de la composition sur le support. Une viscosité ICI trop élevée rend difficile l'application au rouleau, à la brosse ou au pinceau, et risque d'induire le dépôt d'un feuil trop épais ou encore d'engendrer des coulures lors de l'application. A l'inverse, une viscosité ICI trop basse rend l'application facile mais la quantité de composition d déposée n'est généralement pas suffisante, l'épaisseur du feuil étant alors trop faible pour atteindre les propriétés souhaitées. Par exemple, l'opacité risque d'être insuffisante.

Dans un mode de réalisation préféré, la viscosité ICI est comprise entre 0,5 et 5,0, préférentiellement entre 1,0 et 4,0, plus préférentiellement entre 1,5 et 3,5 ou encore entre 1,5 et 3. La viscosité ICI peut être modulée grâce à l'utilisation d'épaississants du type newtonien. Les épaississants newtoniens sont des épaississants permettant d'obtenir une viscosité donnée qui ne varie pas en fonction de la force de cisaillement appliquée. Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins l'un des épaississants suivants : Viscolam PS202 ou Coapur 3025.

La viscosité à bas cisaillement est mesurée dans le cadre de la présente innovation à moins de 10 s^{-1} selon la norme ISO 2555 :1989 (Plastiques -- Résines à l'état liquide ou en émulsions ou dispersions -- Détermination de la viscosité apparente selon le Procédé Brookfield). Il s'agit d'une caractéristique importante pour garantir la stabilité de la composition finale dans le pot, pour éviter toute sédimentation. Afin d'éviter la sédimentation, la viscosité à bas cisaillement est modulée à l'aide d'agents épaississants. La viscosité à bas cisaillement a aussi une forte influence sur le comportement du recouvrement de la composition au moment où celle-ci est déposée sur le support. Une viscosité basse à bas cisaillement provoquera des coulures. Par contre, une viscosité très élevée à bas cisaillement rendra difficile l'étalement de la composition et l'aspect final du feuil ne sera pas lisse. Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins l'un des épaississants suivants : Natrosol Plus 330 PA et Natrosol Plus 330 HMHEC.

La viscosité à moyen cisaillement est mesurée entre 10 s^{-1} et 1000 s^{-1} selon la norme ISO 2555 :1989 (Plastiques -- Résines à l'état liquide ou en émulsions ou dispersions -- Détermination de la viscosité apparente selon le Procédé Brookfield). La modulation de la viscosité à moyenne cisaillement influe sur la quantité de composition prélevée dans le bidon. Elle influe donc sur la quantité de composition qui sera alors disponible sur le rouleau ou le pinceau

pendant le processus d'application jusqu'à ce qu'une nouvelle charge de l'applicateur soit nécessaire. Cette viscosité à moyen cisaillement est connue communément sous le terme de viscosité Stormer ou viscosité Brookfield. Dans le cadre de la présente invention, l'inventeur a identifié plusieurs épaississants cités précédemment permettant principalement le développement des viscosités à bas et à moyen cisaillement. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend donc du Coapur 6050 et/ou du Viscolan PS167.

Selon un mode de réalisation préféré, la viscosité de la composition est comprise entre entre 2 000 cP et 40 000 cP, préférentiellement entre 8 000 cP et 32 000 cP ; plus préférentiellement entre 14 000 cP et 28 000 cP ou encore entre 17 000 cP et 26 000 cP.

L'opacité est déterminée selon la norme ISO 6504-3:2006 « Peintures et vernis -- Détermination du pouvoir masquant -- Partie 3: Détermination du rapport de contraste des peintures claires à un rendement surfacique déterminé ».

L'opacité en humide est principalement modulée par les pigments présents dans la composition. Ces pigments ont un index de réfraction significativement plus élevé que l'ensemble des autres composés de la composition. L'opacité en humide peut être importante pendant le processus d'application pour certains applicateurs de revêtement.

L'opacité en sec est supérieure à un rapport de contraste 98,5% à 200 microns humides selon la norme ISO 6504-3:2006.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend entre 10 et 25% en poids de dioxyde de titane (TiO_2) par rapport au poids total de ces composés en humide, plus préférentiellement entre 16 et 25% ; et plus préférentiellement encore entre 20 et 25%. Une telle teneur permet d'atteindre une bonne opacité.

Selon un autre mode de réalisation, la composition comprend du TiO_2 en association avec au moins un pigment diluants du TiO_2. Dans ce mode de réalisation, la composition comprend avantageusement entre 5 et 20% en poids de dioxyde de titane TiO_2 par rapport au poids total en humide, plus préférentiellement entre 10 et 20% ; et plus préférentiellement encore entre 12 et 17% ou encore strictement moins de 16%.

Les pigments diluants de dioxyde de titane sont des particules, généralement minérales, qui ont pour fonction de séparer les particules de dioxyde de titane afin de faciliter la réfraction de la lumière par lesdites particules de TiO_2. Selon un mode de réalisation avantageux, les pigments diluants de dioxyde de titane sont présents à raison de 5 à 50% en poids par

rapport au poids total en humide de TiO_2, plus préférentiellement entre 10 et 25% et plus préférentiellement encore entre 15 et 25%.

Les revêtements obtenus à partir de la composition présentent une bonne résistance à l'abrasion humide. Ainsi, les compositions peuvent être classifiées en classe 3, préférentiellement en classe 2 et plus préférentiellement encore en classe 1 selon la norme EN 13300.

Avantageusement, la composition permet l'obtention d'un revêtement, notamment d'une peinture ou d'un vernis, particulièrement destiné à être appliqué sur des façades et/ou des murs de bâtiment.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des modes de réalisation particuliers ci-après exemplifiés et donnés à titre d'exemples non limitatifs.

Exemples

La formulation de base des compositions exemplifiées est indiquée dans le tableau 1 (% en poids en humide). La formulation A comprend un polymère filmogène amphotérique et un polymère filmogène non-ionique en combinaison. La formulation B comprend un polymère filmogène cationique et un polymère filmogène non-ionique. La concentration des polymères filmogènes a été ajustée pour obtenir un extrait sec donné, détaillé dans chacun des exemples ci-dessous. La viscosité Brookfield est comprise entre 17000 et 26000 cP, la viscosité ICI entre 1,5 et 3 et le pH entre 4 et 6.5.

Les compositions ont été élaborées comme détaillé ci-après :

- étape 1 : préparation d'une dispersion de pigments et de charges de composition détaillées dans le tableau 1 ;
- étape 2 : dilution dans la préparation précédente des polymères, agents coalescent et d'égalisation et ajout d'eau ;
- étape 3 : correction de la viscosité.

Etapes	Matières premières	A	B
Etape 1. Préparation de la	Eau	15	15
	Biocide	0.2	0.2

dispersion de pigments et charges	Anti-mousse	0.3	0.5
	Agent dispersant et tensioactif	0.5	0.5
	Dioxide de titane	15	15
	Kaolin	18	25
	Carbonate de calcium	15	0
	Charges autres que le carbonate de calcium	5	20
	Anti-mousse	0.2	0.2
	Eau	0.5	0.5
Etape 2 de dilution: on ajoute dans l'ordre les composés ci-contre à la dispersion de l'étape 1	Polymère filmogène 1	PFA1	PFB1
	Polymère filmogène 2	PFA2	PFB2
	Agent coalescent	1	1
	Eau	tac	tac
	Agent d'égalisation	0.1	0.1
Etape 3 de correction de la viscosté	Eau	tav	tav
	Epaississant non-ionique	tav	tav

tav: quantité nécessaire pour ajuster la viscosité Brookfield et ICI ; tac: quantité nécessaire pour ajuster la concentration de la formulation finale à 100

Tableau 1

Exemple 1

Des compositions de revêtement de formulation A selon le tableau 1 ci-dessus ont été préparées. Ces compositions comprennent un polymère amphotérique et un polymère non-ionique, la teneur totale en polymères dans les compositions étant de 12% en poids par rapport au poids total de l'extrait sec. Le polymère amphotérique (PFA1) est une émulsion alkyde modifiée amphotérique avec une longueur en huile d'environ 35% et un extrait sec compris entre 42 et 45% en poids fabriqué par ASK Chemicals GmbH (Necowel 4300). Le

polymère non-ionique (PFA2) est une émulsion aqueuse d'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique ayant un extrait sec compris entre 53 et 57% (Polidisp 7215).

Le rapport respectif entre les deux polymères PFA1 et PFA2 (rapport en poids en humide) a varié selon les compositions exemplifiées comme indiqué dans le tableau 2 ci-après.

La résistance aux taches et à l'abrasion humide de chacune des compositions d'essai ont été évaluées selon la méthode indiquée dans la description. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-après.

Compositions	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Polymère amphotérique (PFA1) en % en poids sur la formule totale	90	70	50	30	10
Polymère non-ionique (PFA2) en % en poids sur la formule totale	10	30	50	70	90
pH	5,5	6,0	6,2	6,4	6,9
Isolation de taches (ΔE_{ab} moyenne - 16 taches)	0,1	0,1	0,2	3,0	4,3
Isolation de tache suie (ΔE_{ab})	0,05	0,1	0,3	2,1	8
Isolation de tache colorant alimentaire (ΔE_{ab})	0,1	0,1	0,3	2	3
Résistance à l'abrasion humique (perte d'épaisseur en µm)	25	10	3	2	1

Tableau 2

La composition 1 présente les meilleures performances en termes d'isolation des taches mais une mauvaise résistance à l'abrasion humide. L'ajout d'un polymère non-ionique en combinaison avec un polymère amphotérique améliore la résistance à l'abrasion humide de la composition. Cependant, lorsque le polymère non-ionique est présent en grande quantité par rapport au polymère amphotérique, la composition présente une moindre capacité à l'isolation des taches. Pour le domaine des revêtements muraux, les compositions 2 et 3 sont préférées. La composition 3 est particulièrement préférée.

Exemple 2

Des compositions de revêtement de formulation B selon le tableau 1 ont été préparées. Ces compositions comprennent un polymère cationique et un polymère non-ionique, la teneur totale en polymères dans les compositions étant de 12% en poids par rapport au poids total de l'extrait sec. Le polymère cationique (PFB1) est une solution pure d'un polymère

acrylique filmogène ayant un extrait sec compris entre 28 et 32% en poids (WorléeCryl 8721). Le polymère non-ionique (PFB2) est une émulsion aqueuse d'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique ayant un extrait sec compris entre 53 et 57% en poids (Polidisp 7215).

Le rapport respectif entre les deux polymères PFB1 et PFB2 (pourcentage en poids humide) a varié selon les compositions exemplifiées comme indiqué dans le tableau 3 ci-après.

La résistance aux taches, l'adhésion et le temps d'ouverture de chacune des compositions d'essai ont été évaluées selon la méthode indiquée dans la description. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-après.

Compositions	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Polymère cationique (CB1) en % en poids sur la formule totale	90	70	50	30	10
Polymère non-ionique (NIB1) en % en poids sur la formule totale	10	30	50	70	90
pH	4,3	4,5	4,8	5,5	6,3
Isolation de taches (AE moyenne de 16 taches)	0,1	0,1	0,2	2,3	3,9
Isolation de tache Suie (AE)	0,1	0,1	0,3	2,1	8,0
Isolation de tache colorant alimentaire (AE)	0,1	0,1	0,3	1,0	3,0
Adhésion	1	1	1	1	3
Temps d'ouverture	5	7	10	10	10

Tableau 3

La composition 6 présente les meilleures performances en termes d'isolation des taches mais le temps d'ouverture de cette composition n'est pas suffisamment long pour le domaine technique des compositions pour revêtements muraux. L'ajout d'un polymère non-ionique en combinaison avec un polymère cationique améliore le temps d'ouverture de la composition. Cependant, lorsque le polymère non-ionique est présent en grande quantité par rapport au polymère cationique, la composition présente une moindre capacité à l'isolation des taches et des propriétés d'adhésion diminuées. Pour le domaine des revêtements muraux, les compositions 7 et 8 sont préférées.

REVENDICATIONS

1. Composition aqueuse pour revêtement comprenant au moins un polymère filmogène cationique ou amphotérique et au moins un polymère filmogène non-ionique dans laquelle le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est compris entre 20/80 et 80/20.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère filmogène cationique est choisi parmi les acryliques, les styrène-acryliques, les époxy esters, les alkydes et les alkydes modifiés, les polyuréthanes (PU), les copolymères polyuréthane et polycarbonate, les esters de vinyl et les copolymères d'ester de vinyl pris seul ou en association.

3. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le polymère amphotérique est choisi parmi les polymères ou copolymères acryliques ou les alkydes pris seul ou en association.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère non-ionique est choisi parmi les polyuréthanes (PU), les polymères ou copolymères vinylique, notamment les copolymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle ester d'acide versatique, les polymères à base d'acétate de vinyle et de vinyle néodécanoate ou les polymères à base d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'acrylique, pris seul ou en association.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport en poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) par rapport au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s) est préférentiellement compris entre 25/75 et 75/25, plus préférentiellement entre 30/70 et 70/30, plus préférentiellement encore entre 45/55 et 55/45 ou encore entre 48/52 et 52/48.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le poids sec en polymère(s) cationique(s) ou amphotérique(s) est supérieur au poids sec du(des) polymère(s) non-ionique(s).

7. Composition selon la revendication 1, dans laquelle plus de 70% en poids sec, préférentiellement plus de 80% en poids sec, plus préférentiellement encore plus de 90% en poids sec, des composés totaux autres que lesdits polymères sont de nature (i) non-

ionique ou cationique lorsqu'au moins un polymère cationique est présent ou (ii) non-ionique lorsqu'au moins un polymère amphotérique est présent.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le pH est inférieur ou égal à 7, préférentiellement compris entre 2 et 7, plus préférentiellement compris entre 4 et 6,5.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle au moins un polymère cationique ou amphotérique a été ajouté sous forme d'émulsion ou de solution.

10. Revêtement obtenu à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication d'un revêtement, préférentiellement une peinture ou un vernis.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 855621
FR 1856508

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 316 591 A2 (ROHM & HAAS [US]) 4 juin 2003 (2003-06-04) * exemple 4M * -----	1,4,5, 7-11	C09D129/04 C09D167/08 C09D133/08
X	JP S55 18451 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 8 février 1980 (1980-02-08) * exemple 1 * -----	1,3-11	
X	EP 1 211 087 A1 (AGFA GEVAERT [BE]) 5 juin 2002 (2002-06-05) * alinéa [0056]; tableau 1 * -----	1,2,4,5, 7-11	
A	EP 0 407 085 A2 (ROHM & HAAS [US]) 9 janvier 1991 (1991-01-09) * exemples XIII, XV, XVII * -----	1-11	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C09D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
8 mars 2019	Schmidt, Helmut

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1856508 FA 855621

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-03-2019
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1316591 A2	04-06-2003	BR 0204807 A	15-06-2004
		CN 1422911 A	11-06-2003
		DE 60209451 T2	02-11-2006
		EP 1316591 A2	04-06-2003
		US 2003130362 A1	10-07-2003
JP S5518451 A	08-02-1980	AUCUN	
EP 1211087 A1	05-06-2002	AUCUN	
EP 0407085 A2	09-01-1991	AT 101634 T	15-03-1994
		AU 626163 B2	23-07-1992
		BR 9003205 A	27-08-1991
		CA 2019566 A1	05-01-1991
		CN 1048556 A	16-01-1991
		DE 69006650 D1	24-03-1994
		DE 69006650 T2	25-08-1994
		DK 0407085 T3	14-03-1994
		EP 0407085 A2	09-01-1991
		ES 2062371 T3	16-12-1994
		HK 65994 A	15-07-1994
		JP H03115408 A	16-05-1991
		KR 0163760 B1	15-12-1998
		MX 172635 B	04-01-1994
		NZ 234344 A	25-02-1993
		SG 63994 G	28-04-1995