

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 24.04.92.

⑬ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : ELF ATOCHEM (S.A.) — FR.

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.10.93 Bulletin 93/43.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

⑱ Inventeur(s) : Kappler Patrick, Périllon Jean-Luc et Baudrand Marcel.

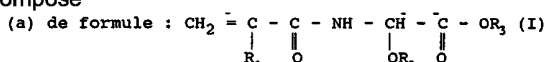
⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Elf Atochem S.A. (Département Propriété Industrielle) Foiret Claude.

② Composition durcissable fluorée, son procédé de fabrication et son application dans les vernis et peintures.

③ Copolymère durcissable fluoré contenant les restes de copolymérisation d'au moins un monomère fluoré et d'au moins un éther vinylique hydroxylé et/ou d'au moins un éther allylique hydroxylé caractérisé en ce que lui est fixé, par l'intermédiaire du reste d'au moins une fonction hydroxyle de l'éther le reste du produit de la copolymérisation du composé



dans laquelle R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> est un radical alkyl possédant de 1 à 5 atomes de carbone, un radical cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone ou un radical 2-hydroxyalkyl possédant de 2 à 6 atomes de carbone, R<sub>3</sub> est un radical alkyl possédant de 1 à 6 atomes de carbone ou cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone

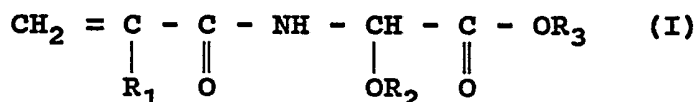
avec (b) au moins un monomère acrylique non fonctionnel et au moins un monomère porteur de fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme acide ou sel.

Ce copolymère est obtenu par réaction du copolymère fluoré hydroxylé et du produit de copolymérisation obtenu à partir de (I). Ce copolymère sert dans les peintures et vernis.



COPOLYMERE DURCISSABLE FLUORE, SON PROCEDE DE  
FABRICATION ET SON APPLICATION DANS LES VERNIS ET PEINTURES

La présente invention concerne un copolymère durcissable de monomère fluoré et d'éther vinylique hydroxylé et/ou d'éther allylique hydroxylé sur lequel est fixé par réaction chimique le reste du produit résultant de la copolymérisation du composé (a) de formule :



dans laquelle :  $\text{R}_1$  est l'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$

$\text{R}_2$  est un radical alkyl possédant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone ou un radical 2-hydroxyalkyl possédant de 2 à 6 atomes de carbone,

$\text{R}_3$  est un radical alkyl possédant de 1 à 6 atomes de carbone ou cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone, avec (b) au moins un monomère acrylique fonctionnel et au moins un monomère porteur de fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme acide ou sel.

Les polymères fluorés sont connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur excellente résistance aux produits chimiques et aux intempéries. Toutefois leur insolubilité dans les solvants classiques les rend inutilisables pour certaines applications dont par exemple celle de résine pour peintures et vernis où leurs propriétés sont recherchées pour la fabrication de revêtements de bonne résistance et d'entretien facile.

Afin de profiter des propriétés des polymères fluorés tout en évitant leurs inconvénients, des moyens ont été recherchés pour les rendre solubles dans les solvants organiques classiques. Pour ce faire il est connu de diminuer la cristallinité des polymères fluorés par copolymérisation de monomères éthyléniquement insaturés dont au moins un est fluoré. Du fait de sa faible cristallinité un tel copolymère possède généralement des propriétés mécaniques médiocres et en particulier une mauvaise dureté. Pour cette raison il est souhaitable pour certaines applications, en particulier pour leur emploi dans la fabrication des peintures et vernis, de

leur conserver un degré suffisant de rigidité et de les rendre durcissables par incorporation dans leur structure de groupes fonctionnels.

Depuis quelques années, il est souhaité de pouvoir utiliser ces composés fluorés comme liants en dispersion aqueuse. Selon les EP 214599 et EP 212508 on fait réagir un copolymère hydroxylé avec un anhydride d'acide. Le produit de réaction permet de générer des fonctions carboxyliques. Après salification le copolymère acquiert un caractère hydrodispersible. Ce type de réaction anhydride-hydroxyle présente l'inconvénient de n'être pas totale. Elle nécessite des lavages soignés du produit de réaction pour éliminer tous les réactifs en excès.

Dans les EP 281991 et EP 335361 sont décrits des copolymères possédant des restes de copolymérisation d'un monomère de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{R}_1 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}_2 - \text{COOH}$ . Après salifica-

tion des fonctions acides le copolymère peut être utilisé en dispersion aqueuse. Dans les EP 341716 et EP 32156 est décrite la polymérisation d'un monomère acrylique sur un copolymère fluoré hydroxylé modifié par un anhydride d'acide. Enfin dans le GB 2 179 047 est décrit un agent dispersant, possédant un caractère hydrophobe et hydrophile, adapté à la mise en dispersion d'un copolymère fluoré hydroxylé.

Les différentes techniques décrites dans cet art antérieur permettent de fabriquer des dispersions aqueuses, mais ces dispersions aqueuses sont instables au stockage avec décantation rapide des copolymères.

L'intérêt de la présente invention se manifeste essentiellement par la présence du composé (I) et du copolymère qui en dérive tels que précédemment décrits.

Grâce à son insaturation le composé (I) se trouve fixé dans un copolymère non fluoré à base de monomère acrylique et de monomère porteur de fonctions carboxyliques ou sulfoniques. Grâce à ces fonctions esters et alkoxy particulièrement réactives le composé (I) est également fixé par réaction chimique sur le copolymère fluoré hydroxylé.

Cette structure particulière associant par liaisons chimiques des motifs acryliques, des fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques à un copolymère fluoré confère à l'ensemble deux propriétés remarquables.

D'abord lorsque le copolymère selon l'invention est utilisé comme liant de dispersion aqueuse le copolymère possède une excellente stabilité.

Ensuite, lorsque le copolymère selon l'invention est utilisé comme liant pour peinture en solvant, la stabilité de la dispersion pigmentaire est excellente.

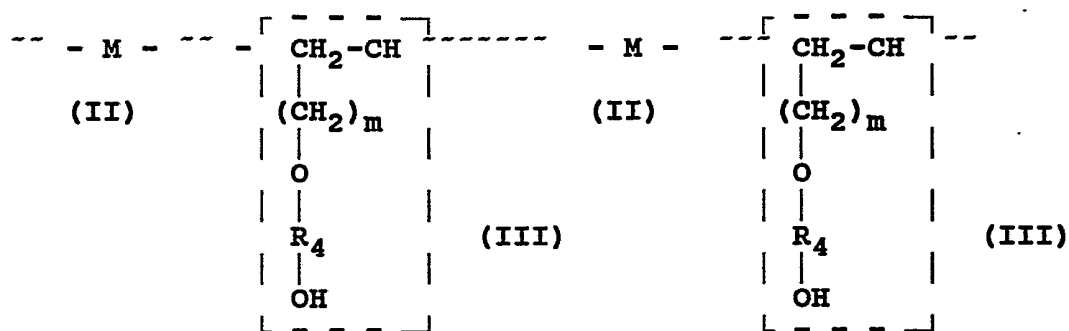
Les peintures ou vernis réalisés avec le liant correspondant au copolymère durcissable selon l'invention sont réticulables par l'intermédiaire des fonctions hydroxyles subsistant après la réaction chimique de greffage du copolymère non fluoré porteur du composé (I).

Ils sont également réticulables par l'intermédiaire des fonctions carboxyles présentes sur le copolymère non fluoré porteur du composé (I)

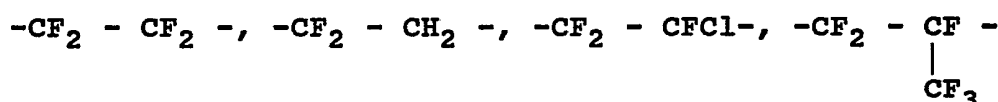
Le copolymère durcissable fluoré selon l'invention contient les restes de copolymérisation d'au moins un monomère fluoré et d'au moins un éther vinylique hydroxylé et/ou d'au moins un éther allylique hydroxylé. Il est caractérisé en ce que lui est fixé, par l'intermédiaire du reste d'au moins une fonction hydroxyle de l'éther, le reste du produit tel que précédemment défini.

Ce copolymère durcissable peut être décomposé en quatre type de motifs.

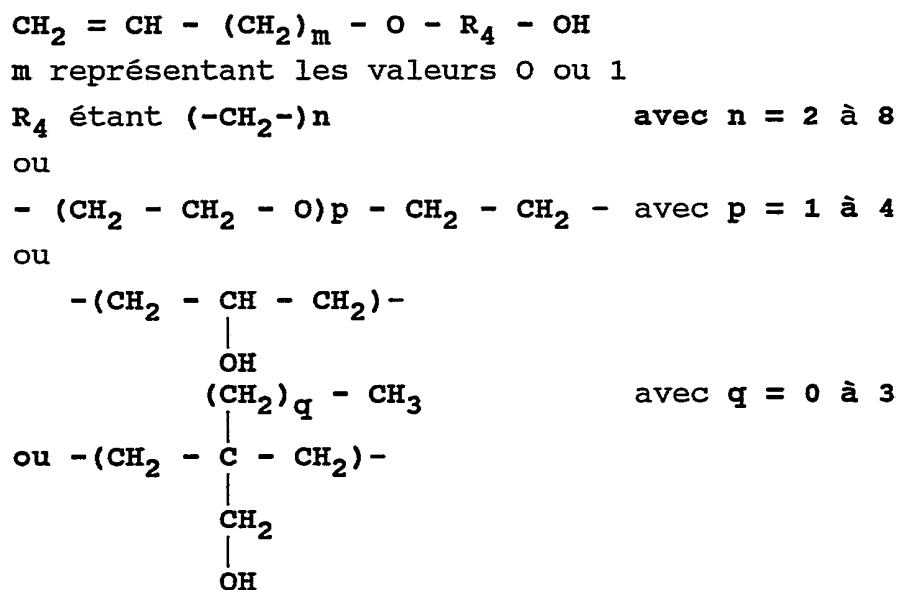
Les deux premiers motifs (II) et (III) correspondent respectivement aux restes de monomère fluoré et aux restes d'éther vinylique hydroxylé et/ou d'éther allylique hydroxylé du copolymère de base. Ce copolymère connu en lui-même et décrit par exemple dans le FR 2 488 260, FR 2 569 703 et EP 0180962, peut être schématisé comme suit avec les motifs (II) et (III)



Le motif (II) symbolisé par - M - est le reste de copolymérisation de préférence de tétrafluoroéthylène, de fluorure de vinylidène, de chlorotrifluoroéthylène, d'hexafluoropropène, soit par exemple un motif :

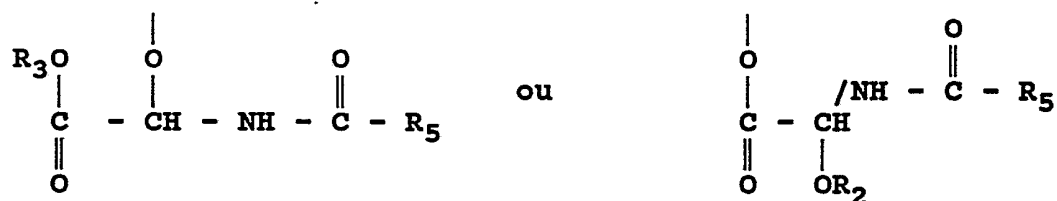


Le motif (III) est le reste de copolymérisation de l'éther vinylique hydroxylé ou allylique hydroxylé de formule :

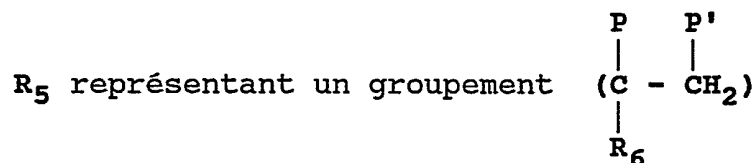


Le motif (IV) correspond sur la chaîne de copolymère fluoré au reste du motif (III) après la réaction avec le composé (I) ou plus précisément avec le reste du produit tel que défini précédemment résultant de sa copolymérisation. Ce motif (IV) correspond au motif (III) auquel est retirée une fonction hydroxyle.

Le motif (V) symbolisé par X peut être formulé :

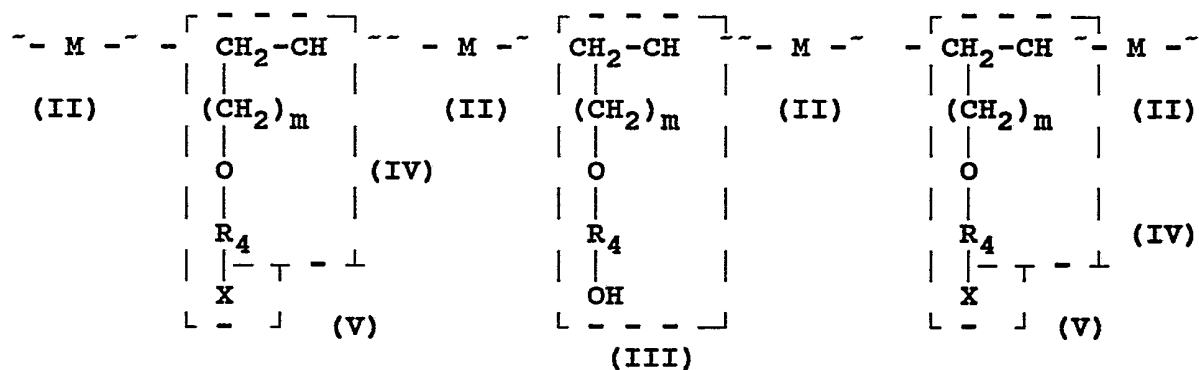


$\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentant un radical tel que précédemment défini



dans lequel  $\text{R}_6$  est : H ou  $\text{CH}_3$  et P, P' sont des macromolécules, identiques ou différentes, représentant les restes de polymérisation d'au moins un monomère acrylique non fonctionnel et d'au moins un monomère porteur de fonction carboxylique ou sulfonique sous forme acide ou de sel. La somme des masses moléculaires en nombre de P et P' est de préférence comprise entre 400 et 10.000.

D'une façon globale le copolymère durcissable fluoré objet de l'invention peut se schématiser comme suit avec ses motifs essentiels



Afin que le copolymère durcissable fluoré possède les meilleures propriétés possibles, il est préférable de régler les taux de chacun des motifs.

Le contrôle des masses moléculaires est un point critique dans l'optimisation des propriétés et il est important

d'adapter les taux de motifs III, IV, V en fonction des masses moléculaires du copolymère.

Le nombre de motifs IV identique au nombre de motifs V est de préférence compris entre 0,3 et 3 par chaîne de copolymère.

Le nombre de motifs III est de préférence compris entre 2 et 10 par chaîne de copolymère.

Le copolymère modifié possède des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre  $M_n = 2\ 500$  et  $M_n = 30\ 000$ .

Par ailleurs, comme le montre le motif V, il est recommandé que le copolymère non fluoré composé de restes de au moins un monomère acrylique non fonctionnel et, au moins un monomère porteur de fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel, et du composé (I) n'ait qu'un reste de composé (I) par chaîne macromoléculaire.

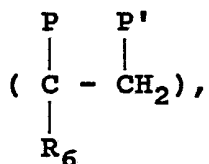
Les masses moléculaires en nombre  $M_n$  des copolymères fluorés et non fluorés dont il est fait mention sont mesurées par la technique de chromatographie d'exclusion stérique (GPC) après dissolution dans du tétrahydrofurane à température ambiante. Les mesures GPC sont réalisées sur un dispositif à 3 colonnes WATERS microstyragel  $10^3$  nm,  $10^4$  nm,  $10^5$  nm calibré par des étalons polystyrène. La détection est assurée par un réfractomètre. Compte tenu de ces remarques concernant les masses moléculaires, les taux recommandés des motifs (III), (IV) et (V) par rapport au nombre total de motifs fluorés (II) sont les suivants :

$\frac{\text{nombre de motifs (III)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}} : 0,024 \text{ à } 0,24$

$\frac{\text{nombre de motifs (IV)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}} : 0,01 \text{ à } 0,24$

$\frac{\text{nombre de motifs (V)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}} : 0,01 \text{ à } 0,24$

Dans le motif (V),  $R_5$  correspondant à



il est préférable que le rapport de la masse des motifs V, à la masse totale du copolymère durcissable fluoré objet de l'invention soit compris entre 0,05 et 0,5.

Le copolymère fluoré durcissable de l'invention est obtenu par réaction d'un copolymère fluoré hydroxylé avec un copolymère non fluoré contenant les restes de copolymérisation d'un composé (I) avec au moins un monomère acrylique non fonctionnel et avec au moins un monomère porteur d'une fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel, ce dernier monomère étant de préférence choisi dans la famille des monomères acryliques ou des monomères dérivés de l'acrylamide.

La réaction entre le copolymère fluoré hydroxylé et le copolymère non fluoré contenant les restes de copolymérisation du composé (I) s'effectue en milieu solvant.

La nature du solvant choisi est dictée par le choix du solvant final dans lequel est proposé le vernis ou la peinture. Si par exemple le copolymère est utilisé comme liant de dispersion aqueuse le solvant choisi doit avoir une température d'ébullition inférieure à 100° C et doit être miscible à l'eau. Les solvants utilisables de préférence sont l'acétonitrile, le propionitrile, le tertiobutanol, le dioxane, le tétrahydrofurane.

Si le copolymère est utilisé comme liant de peinture ou vernis en milieu solvant les contraintes précédentes ne s'appliquent plus, ce qui permet d'utiliser des solvants de plus haut point d'ébullition comme l'acétate de butyle ou la méthylpyrrolidone.

La réaction est habituellement effectuée à pression atmosphérique à une température comprise entre 40 et 160° C, limitée le plus souvent par la température d'ébullition du solvant utilisé.

La réaction se passe entre les fonctions hydroxy du copolymère fluoré hydroxylé et les fonctions  $OR_2$  ou  $-C(=O)-OR_3$  du composé (I).



Dans le cas le plus courant, ou  $R_2 = R_3 = CH_3$  la réaction libère du méthanol qu'il peut être intéressant d'éliminer par distillation pour favoriser la réaction et en même temps suivre son avancement. La durée de réaction  $\Delta t_1$  est en général de 1 à 20 heures, elle est déterminée par des essais préalables de manière à ce que le nombre de moles de méthanol libéré soit proche du nombre de moles de composé (I) présent.

Les réactions s'effectuent en général dans des réacteurs agités surmontés d'une colonne à distiller permettant, si désiré, l'élimination de l'alcool produit par la réaction.

Afin de conserver une stabilité en pot parfaite sur le long terme, il est recommandé de traiter le copolymère durcissable fluoré par un alcool primaire tel que le n.butanol.

Ce traitement s'effectue dans les mêmes conditions de température et de pression de solvant que la réaction décrite précédemment.

Après ajout de 5 à 20 % de l'alcool primaire par rapport au poids de copolymère durcissable fluoré on poursuit le traitement de chauffage pendant une durée  $\Delta t_2 = 1$  à 5 heures.

Le copolymère durcissable fluoré obtenu peut être utilisé tel quel comme liant pour peintures et vernis, après éventuellement dilution dans un solvant connu pour ces types d'applications. Si ce copolymère durcissable fluoré doit être utilisé comme liant de peinture en dispersion aqueuse, il est éventuellement neutralisé avant dispersion dans l'eau et élimination si nécessaire du solvant volatil.

Le copolymère fluoré hydroxylé initial est connu. Son mode de préparation est décrit par exemple dans le FR 2 488 260, FR 2 569 703, EP 180962. Généralement, il est obtenu par polymérisation en solution du monomère fluoré et de l'éther vinylique hydroxylé et/ou de l'éther allylique hydroxylé. Les monomères sont copolymérisés en milieu solvant en présence d'un initiateur organosoluble tel que : le perpivalate de tertio-butyle, le perdicarbonate de diisopropyle, le perdicarbonate de cyclohexyle, à une température comprise entre environ 30 et 120°C et de préférence entre 40 et 80°C sous une pression d'environ 10 à 80 bars et de préférence entre 15 et 40 bars. De façon également connue, il n'est pas exclu d'associer aux monomères essentiels, c'est-à-dire le monomère fluoré et l'éther hydroxylé, un éther ou ester vinylique non fonctionnel. L'ajout de ce monomère peut être intéressant dans le cas de polymérisation comprenant du fluorure de vinylidène ou du tétrafluoroéthylène pour augmenter la solubilité des copolymères dans les solvants peintures courant en particulier dans les esters comme l'acétate de butyle.

Le composé (I) est également connu. Il est décrit dans le US 4,521 563.

Le copolymère non fluoré peut être obtenu par copolymérisation en solution dans un solvant, de préférence miscible à l'eau si le copolymère représente un des éléments entrant dans la composition d'un copolymère durcissable fluoré utilisable comme liant de peinture en suspension aqueuse. Ce copolymère résulte de la copolymérisation du composé (I) et d'au moins un monomère acrylique non fonctionnel et d'au moins un monomère porteur d'une fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel, ce monomère étant de préférence choisi dans la famille des monomères acryliques ou des monomères dérivés de l'acrylamide. La copolymérisation s'effectue habituellement à une température comprise entre 30 et 120°C en présence d'un agent d'amorçage radicalaire connu dans ce genre de polymérisation, par exemple : le perdicarbonate de cyclohexyle, le perpivalate de tertibutyle, le peroxyde de lauroyle, l'azobisisobutyro-nitrile. La longueur de la chaîne polymérique est réglée par un agent de transfert du type mercaptan tel que le n-dodécylmercaptan. En fin de réaction le copolymère obtenu peut être conservé dans le solvant de polymérisation et mis tel quel à réagir avec le copolymère fluoré hydroxylé. La masse moléculaire moyenne en nombre est habituellement comprise entre 650 et 10 250

Si "a" représente en moles le composé (I),

Si "b" représente en moles le monomère ou la somme des monomères acryliques non fonctionnels

Si "c" représente en moles le monomère ou la somme des monomères porteurs de fonction acide carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel.

\_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ représente une valeur de 0,01 à 0,18  
a + b + c

\_\_\_\_\_ b \_\_\_\_\_ représente une valeur de 0,3 à 0,95  
a + b + c

c       représente une valeur de 0,02 à 0,32  
a + b + c

Le composé (I) est introduit dans des proportions telles que l'on ait environ 1 motif de ce composé (I) par chaîne de copolymère non fluoré.

Sous la dénomination monomère acrylique non fonctionnel peuvent être cités : les acrylates et les méthacrylates de méthyle, éthyle, n.butyle, n.hexyle, n.heptyle, 2.éthylhexyle, cyclohexyle.

Sous la dénomination monomère porteur de groupes acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent être cités : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le 2 acrylamido-2 méthylpropane sulfonique acide.

Ces acides peuvent se trouver sous forme acide ou sous forme de sels. Dans ce dernier cas les sels d'amines sont les plus utilisés.

Les sels d'amines sont obtenus en neutralisant en totalité ou partiellement l'acide précédemment décrit par une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

Les amines préférées sont l'ammoniaque, la butylamine, la triéthylamine, la triethanolamine.

Lorsque le copolymère selon l'invention entre dans la formulation d'une peinture ou d'un vernis, celle-ci contient également un ou des durcisseurs capables de réagir avec le groupement hydroxyle. A titre d'exemple on peut citer les polyanhydrides, les polyacides, les polyepoxydes et on préférera plus particulièrement les polyisocyanates libres ou bloqués et les résines de mélamines formaldéhyde.

Elle contient également un ou des solvants choisis parmi les alcools les esters, les cétones, les éthers ou les éthers-esters de glycol ou de ses dérivés, les éthers alcools.

A titre d'exemple on peut citer le propylène carbonate, l'acétate de butyle, l'acétate de propylèneglycol, la méthylisobutylcetone.

Elle peut également contenir un ou des pigments appropriés. Les pigments appropriés appartiennent aux types habituels et peuvent être de nature organique ou minérale. Comme exemples de pigments appropriés on peut mentionner le

bioxyde de titane, les oxydes de fer, les oxydes de chrome, l'orangé de molybdate, le bleu de cobalt, les pigments de phtalocyanine, le noir de carbone, les pigments anticorrosifs comme le phosphate de zinc, les pigments métalliques tels que l'aluminium.

Tout adjuvant ou additif habituel aux peintures et vernis peut être ajouté, comme par exemple des agents de dispersion, des agents modifiants les propriétés rhéologiques, des agents antimousses, des stabilisants vis à vis de la chaleur ou des U.V., des catalyseurs de la réaction de durcissement comme l'acide paratoluènesulfonique ou le dilaurate de dibutylétain.

La peinture peut être appliquée au moyen d'une brosse, d'un rouleau, d'un pistolet pneumatique ou électrostatique, au trempé ou encore au rideau...

La température de durcissement dépend de la nature chimique du durcisseur, elle est généralement comprise entre 0 et 250° C.

Ces peintures peuvent être appliquées sur différents substrats tels que l'aluminium ou l'acier galvanisé, le bois, les matières plastiques, le béton, la céramique, le verre ou d'anciennes peintures.

Pour juger de la stabilité en pot des dispersions aqueuses, 100 ml de la dispersion de copolymère sont introduits dans un flacon puis stockés à l'étuve à 40° C pendant 3 semaines.

La présence ou l'absence d'un liquide clair surnageant indique respectivement une mauvaise ou une bonne stabilité en pot.

Pour juger de l'aptitude du copolymère à réaliser des dispersions pigmentaires stables, immédiatement après l'application, on exerce un frottement circulaire sur une partie du film de peinture humide. Après durcissement on compare visuellement les couleurs respectives des parties frottées et non frottées.

L'absence d'écart de teinte indique un bon pouvoir mouillant vis à vis des pigments et l'aptitude à réaliser une dispersion pigmentaire stable.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

Copolymères fluorés initiaux.Copolymère 1.

Le copolymère est constitué des restes de la copolymérisation de fluorure de vinylidène (VF<sub>2</sub>), de tétrafluoroéthylène (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) et d'allyloxypropane diol, dans les proportions molaires suivantes :

VF<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>/allyloxypropane diol 65/35/7

de masse moléculaire moyenne en nombre déterminée par chromatographie d'exclusion stérique : Mn = 8 000

La synthèse de ce copolymère fluoré est décrite dans le FR 2 646 428.

Copolymère 2.

Le copolymère est constitué des restes de la copolymérisation de trifluorochloroéthylène (C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl), C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, butylvinyléther et allyloxypropane diol dans les proportions molaires suivantes :

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>/butylvinyléther/allyloxypropane diol 33/34/33/

4

Mn = 4 500.

La synthèse de ce copolymère fluoré est décrite dans la demande de brevet français déposée sous le n° 9012969

Copolymère 3.

Le copolymère est constitué des restes de la copolymérisation de VF<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, butylvinyléther et allyloxypropane diol dans les proportions molaires suivantes :

VF<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>/butylvinyléther/allyloxypropane diol 65/35/7/6

La synthèse de ce type de copolymère fluoré est décrite dans le FR 2 654 432. Mn = 7 000.

Copolymère 4.

Le copolymère est constitué des restes de la copolymérisation de C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl, hydroxybutylvinyléther, ethylvinyléther, cyclohexylvinyléther dans les proportions molaires suivantes :

51,2/9,1/22,5/17,1

L'analyse par GPC donne une valeur de  $M_n = 15\ 000$ .

La synthèse de ce copolymère est décrite dans le  
FR 2 488260

### Copolymères non fluorés initiaux.

#### Copolymère 5.

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée on introduit après élimination de l'air

- 408 g d'acétonitrile,
- 112,5 g de méthacrylate de méthyle,
- 32,5 g d'acide acrylique,
- 19,5 g de méthylacrylamidoglycolateméthylether  
et 15 g de n.dodécylmercaptop.

Après dissolution du mélange on chauffe à une température de 70° C et on ajoute 7,5 ml d'une solution de perpivalate de tertibutyle à 75 % dans l'isododécane.

On coule en 1 h par incréments toutes les cinq minutes le mélange suivant :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| méthacrylate de méthyle              | 37,5 g |
| acétonitrile                         | 100 g  |
| méthylacrylamidoglycolateméthylether | 6,5 g  |

on continue de chauffer pendant 2 heures après la coulée, puis on refroidit.

La solution de copolymère formée est à 28,7 % dans l'acétonitrile. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) donne une masse moyenne en nombre de 1 700. La composition du copolymère est :

|                                      |   |          |
|--------------------------------------|---|----------|
|                                      | : | en moles |
| methacrylate de methyle              | : | 76       |
| acide acrylique                      | : | 16,5     |
| méthylacrylamidoglycolateméthylether | : | 7,5      |

#### Copolymère 6.

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur, d'un

réfrigérant et d'une ampoule de coulée on introduit après élimination de l'air :

- 500 g d'acétonitrile,
- 112,5 g de méthacrylate de méthyle,
- 37,5 g d'acrylate de butyle,
- 26 g de méthylacrylamidoglycolateméthylether,
- 93 g de 2.acrylamido-2 méthylpropanesulfonique  
acide neutralisé par 45,3 g de triéthylamine  
et 10 g de n.dodécylmercaptop.

Après dissolution de ce mélange on porte la température à 70° C puis on ajoute 7,5 ml d'une solution de perpivalate de tertibutyle en solution à 75 % dans l'isododécane.

On poursuit le chauffage à 70° C pendant 3 h et on refroidit ensuite la solution de copolymère formée.

L'extrait sec de la solution est de 40 %.

L'analyse par chromato d'exclusion stérique donne une masse moléculaire en nombre de 2 000.

La composition du copolymère est :

|                                                                              | en moles |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| methacrylate de methyle                                                      | : 55,8   |
| acrylate de butyle                                                           | : 14,6   |
| méthylacrylamidoglycolateméthylether                                         | : 7,3    |
| sel de la triéthylamine du 2 acrylamido-<br>2 méthylpropane sulfonique acide | : 22,3   |

#### Copolymère 7.

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée on introduit après élimination de l'air

- 375 g d'acétonitrile,
- 84,4 g de méthacrylate de méthyle,
- 32,5 g d'acide acrylique,
- 19,5 g de méthylacrylamidoglycolateméthyléther,
- 32,4 g d'acrylate de butyle  
et 15 g de n.dodécylmercaptop.

Après dissolution du mélange on chauffe à une température de 70° C et on ajoute 7,5 ml d'une solution de perpivalate de tertibutyle à 75 % dans l'isododécane.

On coule en 1 h par incréments toutes les cinq minutes le mélange suivant :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| méthacrylate de méthyle              | 28,1 g |
| acétonitrile                         | 125 g  |
| méthylacrylamidoglycolatemethylether | 6,5 g  |
| acrylate de butyle                   | 9,4 g  |

on continue de chauffer pendant 2 heures après la coulée, puis on refroidit.

La solution de copolymère formée est à 29 % dans l'acétonitrile. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique(GPC) donne une masse moyenne en nombre de 1 800. La composition du copolymère est :

|                                       | en moles |
|---------------------------------------|----------|
| methacrylate de methyle               | : 59,5   |
| acide acrylique                       | : 17,1   |
| méthylacrylamidoglycolate methylether | : 7,9    |
| acrylate de butyle                    | : 15,5   |

#### Copolymère 8.

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée on introduit après élimination de l'air :

- 375 g d'acétonitrile,
- 84,4 g de méthacrylate de méthyle,
- 28,1 g d'acrylate de butyle,
- 19,5 g de méthylacrylamidoglycolateméthyléther,
- 16,2 g d'acide acrylique,
- 34,9 g d'acide 2.acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique neutralisé par 16,95 g de triéthylamine

et 10 g de n.dodécylmercaptan.

Après dissolution du mélange on porte la température à 70° C et on ajoute 7,5 ml d'une solution de perpivalate de tertibutyle à 75 % dans l'isododécane.

On coule ensuite 1 h par incréments de cinq minutes le mélange suivant :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| méthacrylate de méthyle              | 28,1 g |
| acrylate de butyle                   | 9,36 g |
| méthylacrylamidoglycolatemethylether | 6,5 g  |

acide 2 acrylamido-2-méthylpropane sulfonique 11,6 g  
triéthylamine 5,65 g

on continue de chauffer pendant 2 heures après la coulée, puis on refroidit. L'extrait sec de la solution de copolymère est de 34,6 %. La composition du copolymère est :

|                                                                              | en moles |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| methacrylate de methyle                                                      | : 57,6   |
| acrylate de butyle                                                           | : 15     |
| acide acrylique                                                              | : 8,3    |
| méthylacrylamidoglycolatemethylether                                         | : 7,6    |
| sel de la triéthylamine de l'acide<br>2.acrylamido 2 méthylpropanesulfonique | : 11,5   |

#### Exemple 1.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 200g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 1", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
- 0,05 g de 4 méthoxyphénol,
- et 32,5 g de la solution du "copolymère non fluoré 6" à 40 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon. Il est recommandé que les copolymères fluorés et non fluorés restent à la même concentration dans l'acétonitrile pendant la réaction.

Après 3 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 10 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On ajoute ensuite 104 g d'acétate de méthoxypropanol et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 165 g de solution de copolymère à 38 % en poids d'extrait sec.

Exemple 2.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 200 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 1", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
- 0,05 g de 4 méthoxyphénol,
- et 28,7 g de la solution du "copolymère non fluoré 5" à 28,7 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 3 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 10 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On ajoute ensuite 104 g d'acétate de méthoxypropanol et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 160 g de solution de copolymère à 36 % d'extrait sec en poids.

Exemple 3.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 200 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 1.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
- 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 33 g de la solution du "copolymère non fluoré 7" à 30 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 3 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On ajoute ensuite 110 g d'acétate de butyle et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 137 g de solution de copolymère à 43,6 % en poids d'extrait sec.

#### Exemple 4.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 250 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 1.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
  - 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 37 g de solution du "copolymère non fluoré 6" à 40 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 16 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On rajoute 180 g d'eau et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 185 g d'une dispersion aqueuse de copolymère à 35 % d'extrait sec en poids.

La stabilité de la dispersion aqueuse évaluée selon le test décrit précédemment est excellente.

#### Exemple 5.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 250 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 2.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
  - 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 32,5 g de solution "copolymère non fluoré 6" à 40 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 16 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On rajoute 100 g d'eau et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 166 g d'une dispersion aqueuse de copolymère à 36 % d'extrait sec en poids.

La stabilité de la dispersion aqueuse évaluée selon le test décrit précédemment est excellente.

#### Exemple 6.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 250 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 1.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
  - 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 37 g de la solution "copolymère non fluoré 8" à 34,6 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 8 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On rajoute 150 g d'eau et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 180 g d'une dispersion aqueuse de copolymère à 35 % d'extrait sec en poids.

La stabilité de la dispersion aqueuse évaluée selon le test décrit précédemment est excellente.

#### Exemple 7.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 250 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 4.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique,
  - 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 25 g de solution "copolymère non fluoré 6" à 40 % en poids dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 16 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On rajoute 135 g d'eau et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 171 g de solution de copolymère dans l'eau.

Une partie de ce copolymère a précipité. Il est éliminé par filtration.

Il reste après filtration 148 g d'une dispersion aqueuse à 28 % d'extrait sec en poids.

La stabilité de la dispersion aqueuse évaluée selon le test décrit plus haut est excellente.

#### Exemple 8.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation et surmonté d'une colonne à distiller on introduit 250 g de solution du copolymère fluoré décrit sous la référence "copolymère 3.", à 25 % en poids dans l'acétonitrile.

On ajoute à ce copolymère :

- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique, .
- 0,05 g de 4 méthoxyphénol
- et 37 g de "copolymère non fluoré 6" à 40 % en

poids

dans l'acétonitrile.

On distille lentement de manière à éliminer le méthanol formé par la réaction et on complète par des rajouts successifs d'acétonitrile de manière à conserver un poids d'acétonitrile constant dans le ballon.

Après 16 h de chauffage à la température d'ébullition de l'acétonitrile, on ajoute 5 ml de n.butanol et on poursuit le chauffage encore une heure.

On rajoute 180 g d'eau et on élimine par distillation sous vide à 55° C l'acétonitrile et le n.butanol.

Il reste 185 g d'une dispersion aqueuse de copolymère à 35 % en poids d'extrait sec.

La stabilité de la dispersion aqueuse évaluée selon le test décrit précédemment est excellente.

#### Exemple 9.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 1.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

- 45 g de la solution de copolymère de l'exemple 1,
- 3,3 g de dioxyde de titane,
- 12 g de bleu de cobalt,
- 1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

62,1 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

- 40g de la solution de copolymère de l'exemple 1,
- 6,5 g de résine d'hexaméthoxyméthylmélamine (à 90 %

dans

l'isobutanol),

- 0,6 g d'acide dinonylnaphtalène disulfonique (à 55 % dans l'isobutanol)

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 100  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'acier galvanisé dégraissée d'épaisseur de 1 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 30 minutes à 130° C pour donner un film d'épaisseur sec de 22  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte. Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthylethylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 60 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 245 s.

#### Exemple 10.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 2.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

- 47,5 g de la solution de copolymère de l'exemple 2,
- 3,3 g de dioxyde de titane,
- 12 g de bleu de cobalt,
- 1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

64,6 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

- 7,3 g de la solution de copolymère de l'exemple 2,
- 18,2 g d'un trimère de l'hexaméthylenediisocyanate,
- 0,3 g de dilaurate de dibutylétain (en solution à 10 % dans l'acétate de butyle),
- 10 g d'acétate de butyle.

La peinture bleue obtenue est projetée au moyen d'un pistolet pneumatique sur une tôle d'acier galvanisé dégraissée d'épaisseur de 1 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 60 minutes à 80° C pour donner un film d'épaisseur sec de 28  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 65 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 260 s.

#### Exemple 11.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 3.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

39,2 g de la solution de copolymère de l'exemple 3,

3,3 g de dioxyde de titane,

12 g de bleu de cobalt,

1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

56,3 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

47,7 g de solution de copolymère de l'exemple 3,

7,4 g de résine d'hexaméthoxyméthylmélamine (à 90 % dans

l'isobutanol),

0,2 g d'acide dinonylnaphtalène disulfonique (à 50 % dans l'isobutanol).

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 100  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromaté dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 30 minutes à 130° C pour donner un film d'épaisseur sec de 24  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 75 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 270 s.

Exemple 12.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 4.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

48,85 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 4,

3,3 g de dioxyde de titane,

12 g de bleu de cobalt,

1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

65,9 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

59,3 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 4,

6,4 g de résine de méthoxyméthylolmélamine (à 79 % dans l'eau - viscosité 1 500 mPa.s),

7,8 g de méthoxypropoxypropanol,

0,4 g d'un copolymère de siloxane modifié (à 10 % dans du butylglycol/éthylhexanol/white spirit 6/2/1),

8,3 g d'eau déminéralisée.

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 120  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromaté dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 30 minutes à 150° C pour donner un film d'épaisseur sec de 23  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 43 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 213 s.

Exemple 13.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 5.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

48,9 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 5,

3,3 g de dioxyde de titane,

12 g de bleu de cobalt,

1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

66 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

56,5 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 5,

6,6 g de résine de méthoxyméthylolmélamine (à 79 % dans l'eau - viscosité 1 500 mPa.s),

7 g de méthoxypropoxypropanol,

0,4 g d'un copolymère de siloxane modifié (à 10 % dans du butylglycol/éthylhexanol/white spirit 6/2/1),

9,2 g d'eau.

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 120  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromâtée dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 30 minutes à 150° C pour donner un film d'épaisseur sec de 21  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 32 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 170 s.

Exemple 14.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 6.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

48,9 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 6,

3,3 g de dioxyde de titane,

12 g de bleu de cobalt,

1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

66 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

59,3 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 6,

6,4 g de résine de méthoxyméthylolmélamine (à 79 % dans l'eau - viscosité 1 500 mPa.s),

7,5 g de méthoxypropoxypropanol,

0,4 g d'un copolymère de siloxane modifié (à 10 % dans du butylglycol/éthylhexanol/white spirit 6/2/1),

8 g d'eau déminéralisée.

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 120  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromaté dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 20 minutes à 180° C pour donner un film d'épaisseur sec de 20  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 40 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 300 s.

Exemple 15.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 7.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

48,9 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 7,

3,3 g de dioxyde de titane,

12 g de bleu de cobalt,

1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

66,6 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

59,3 g de dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 7,

6,4 g de résine de méthoxyméthylolmélamine (à 79 % dans l'eau - viscosité 1 500 mPa.s),

7 g de butylglycol,

0,4 g d'un copolymère de siloxane modifié (à 10 % dans du butylglycol/éthylhexanol/white spirit 6/2/1),

6 g d'eau déminéralisée.

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 120  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromaté dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 45 minutes à 130° C pour donner un film d'épaisseur sec de 22  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 37 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 240 s.

Exemple 16.

On réalise une peinture à partir du copolymère de l'exemple 8.

On introduit successivement dans un broyeur à billes de verres :

48,9 g de la dispersion de copolymère de l'exemple 8,  
3,3 g de dioxyde de titane,  
12 g de bleu de cobalt,  
1,8 g de noir de carbone.

On disperse pendant 45 minutes à 1 500 tours/minute.

66 g de base pigmentaire ainsi préparés sont déconcentrés par :

59,3 g de la dispersion aqueuse de copolymère de l'exemple 8,  
6,4 g de résine de méthoxyméthylolmélamine (à 79 % dans l'eau - viscosité 1 500 mPa.s),  
6 g de méthoxypropoxypropanol,  
0,4 g d'un copolymère de siloxane modifié (à 10 % dans du butylglycol/éthylhexanol/white spirit 6/2/1),  
7,5 g d'eau déminéralisée.

La peinture bleue obtenue est appliquée au moyen du raclet spirale de 120  $\mu\text{m}$  sur une tôle d'aluminium chromâtée dégraissée d'épaisseur de 0,7 mm.

Une surface d'environ 4  $\text{cm}^2$  subit un frottement pour le test de stabilité pigmentaire, puis elle est mise à sécher pendant 30 minutes à 180° C pour donner un film d'épaisseur sec de 21  $\mu\text{m}$ .

La comparaison visuelle des 2 zones ne permet pas de distinguer d'écart de teinte.

Le film de peinture passe avec succès le test de délamination à la méthyléthylcétone.

Le film de peinture présente également un brillant spéculaire à 60° mesuré selon ASTM D 523-85 de 40 % et une dureté Persoz mesurée selon NFT 30-038 de 160 s.

## REVENUDICATIONS

1. Copolymère durcissable fluoré contenant les restes de copolymérisation d'au moins un monomère fluoré et d'au moins un éther vinylique hydroxylé et/ou d'au moins un éther allylique hydroxylé caractérisé en ce que lui est fixé, par l'intermédiaire du reste d'au moins une fonction hydroxyle de l'éther le reste du produit de la copolymérisation du composé (a) de formule :
- $$\text{CH}_2 = \underset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{OR}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{OR}_3 \quad (\text{I})$$

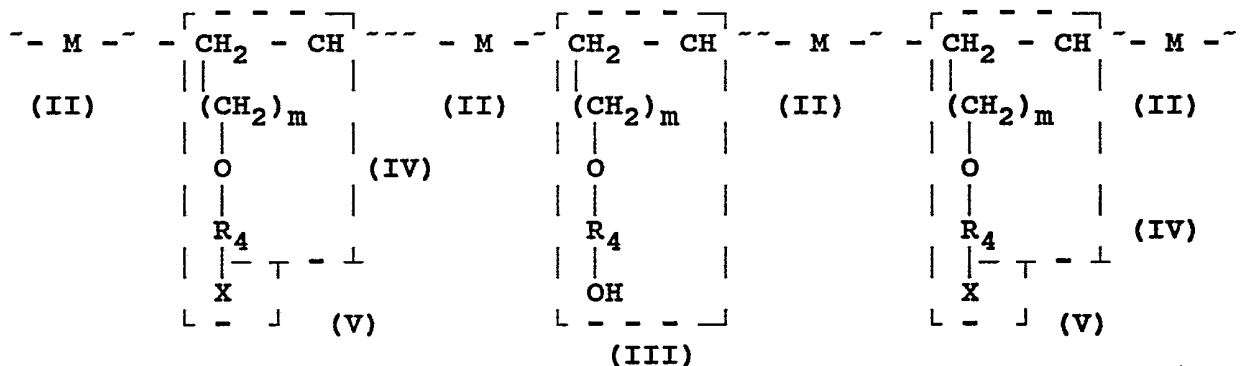
dans laquelle :  $R_1$  est l'hydrogène ou un radical  $CH_3$ ,

R<sub>2</sub> est un radical alkyl possédant de 1 à 5 atomes de carbone, un radical cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone ou un radical 2.hydroxyalkyl possédant de 2 à 6 atomes de carbone,

R<sub>3</sub> est un radical alkyl possédant de 1 à 6 atomes de carbone ou cycloalkyl possédant de 5 à 6 atomes de carbone

avec (b) au moins un monomère acrylique non fonctionnel et au moins un monomère porteur de fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme acide ou sel.

2. Copolymère selon la revendication 1 de formule globale :



dans laquelle :

le motif (II) symbolisé par -M- représente le reste de copolymérisation de monomère fluoré,

le motif (III) représente le reste de copolymérisation de

l'éther vinylique hydroxylé ou allylique hydroxylé de formule :

$\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{R}_4 - \text{OH}$  dans laquelle :  
m représente les valeurs 0 ou 1

$\text{R}_4$  est  $(-\text{CH}_2-)_n$  avec  $n = 2$  à 8

ou  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_p$  avec  $p = 1$  à 4

ou  $(-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2-)$

|  
OH

ou  $-(\text{CH}_2)_q - \text{CH}_3$  avec  $q = 0$  à 3

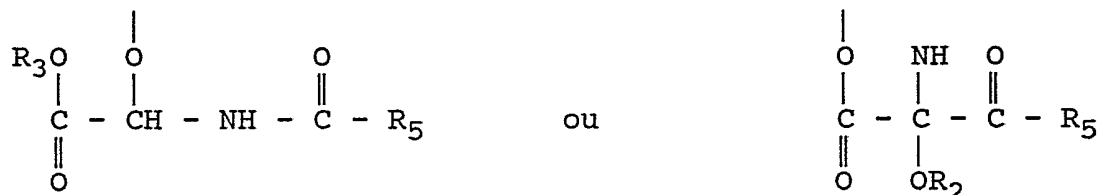
$-(\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2)-$

|  
CH<sub>2</sub>

|  
OH

le motif (IV) représente sur la chaîne copolymérique le reste du motif (III) après la réaction du produit de copolymérisation de la revendication 1 avec le copolymère fluoré,

le motif (V) symbolisé par - X représente le reste du composé (I) sous la forme :



$\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentant un radical défini ci-dessus

$\text{R}_5$  représentant un groupement  $\begin{array}{c} \text{P} \quad \text{P}' \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}_6 \end{array}$

dans lequel  $\text{R}_6$  est H ou  $\text{CH}_3$  et P, P' sont des macromolécules, identiques ou différentes, représentant les restes de polymérisation d'au moins un monomère acrylique non fonctionnel et d'au moins un monomère porteur de fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme acide ou sel.

3. Copolymère selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le nombre de motifs (IV) identique au nombre de motifs (V) est compris entre 0,3 et 3 par chaîne de copolymère.

4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le nombre de motifs (III) est compris entre 2 et 10 par chaîne de copolymère.
5. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que sa masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 2.500 et 30.000.
6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le motif (V) ne possède qu'un reste de composé (I) par chaîne macromoléculaire.
7. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le rapport :

$\frac{\text{nombre de motifs (III)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}}$  : est de 0,024 à 0,24

$\frac{\text{nombre de motifs (IV)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}}$  : est de 0,01 à 0,24

$\frac{\text{nombre de motifs (V)}}{\text{nombre total de motifs fluorés (II)}}$  : est de 0,01 à 0,24

8. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le rapport de la masse des motifs (V) à la masse totale du copolymère durcissable fluoré est entre 0,05 et 0,5.
9. Procédé de fabrication d'un copolymère durcissable fluoré des revendications 1 à 8 consistant à faire réagir en milieu solvant un copolymère fluoré hydroxylé avec un copolymère non fluoré contenant des restes de copolymérisation d'un composé (I) avec au moins un monomère acrylique non fonctionnel et avec au moins un monomère porteur d'une fonction carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le monomère porteur d'une fonction carboxylique et/ou sulfonique est choisi dans la famille des monomères acryliques ou des monomères dérivés de l'acrylamide.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 caractérisé en ce que la réaction s'effectue à pression atmosphérique à une température comprise entre 40 et 160° C.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que la réaction se passe entre les fonctions hydroxy du copolymère fluoré hydroxylé et les fonctions :  

$$\text{OR}_2 \text{ ou } - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{OR}_3 \text{ du composé (I).}$$
13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisé en ce que dans le copolymère non fluoré, (a) représentant en moles le composé (I), (b) représentant en moles le monomère ou la somme des monomères acryliques non fonctionnels et (c) représentant le monomère ou la somme des monomères porteurs de fonction acide carboxylique et/ou sulfonique sous forme d'acide ou de sel :
- \_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ représente une valeur de 0,01 à 0,18  
 a + b + c
- \_\_\_\_\_ b \_\_\_\_\_ représente une valeur de 0,03 à 0,95  
 a + b + c
- \_\_\_\_\_ c \_\_\_\_\_ représente une valeur de 0,02 à 0,32  
 a + b + c
14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que le composé (I) est introduit dans des proportions telles qu'il y ait environ un motif de ce composé par chaîne de copolymère non fluoré.
15. Peinture et vernis obtenus à partir d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 8 ou d'un copolymère fabriqué selon l'une des revendications 9 à 14.

**INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

## RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 9205098  
FA 470977

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                 |                                                                                                                        | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Catégorie                                             | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                     |                                                           |
| A                                                     | EP-A-0 096 230 (AMERICAN CYANAMID COMPANY)<br>* revendications 1,3 *<br>* page 2, ligne 26 - page 4, ligne 14 *<br>--- | 1                                                         |
| A                                                     | EP-A-0 224 736 (AMERICAN CYANAMID COMPANY)<br>* revendications 1-3 *<br>* page 4, ligne 3 - ligne 29 *<br>---          | 1                                                         |
| A                                                     | EP-A-0 121 934 (DAIKIN KOGYO CO., LTD.)<br>* revendications 1,3,6 *<br>* page 11, ligne 13 - ligne 22 *<br>---         | 1                                                         |
| A                                                     | US-A-4 243 573 (SIMMS J.A.)<br>* revendication 1 *<br>* colonne 4, ligne 57 - colonne 5, ligne 2 *<br>*<br><br>-----   | 1                                                         |
|                                                       |                                                                                                                        | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5)             |
|                                                       |                                                                                                                        | C08G<br>C08L                                              |
| Date d'achèvement de la recherche<br>28 DECEMBRE 1992 |                                                                                                                        | Examineur<br>NIAOUNAKIS M.                                |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>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.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|