

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 013 352**

②1 N° d'enregistrement national : **13 61206**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 J 3/07** (2013.01), C 08 L 33/00, 25/04, C 08 K 5/  
36, C 09 D 133/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 15.11.13.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 22.05.15 Bulletin 15/21.

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)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme  
— FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : BETREMIEUX ISABELLE, BOONE ALAIN et LOZE JEAN-YVES.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 **DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE A BASE DE PARTICULES MULTI-STRUCTUREES POUR REVETEMENTS AQUEUX A RESISTANCE AU BLOCKING ET A L'EMPREINTE ET AVEC UNE DURETE AMELIOREES.**

⑤7 L'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère, réticulable ou non, à base de particules de polymère structurées, ladite particule comprenant une phase polymère coeur, à base d'un polymère P1 avec Tg1 allant de 60 à 120°C, une deuxième phase polymère enveloppant ledit coeur, à base d'un polymère P2 de Tg2 allant de -60 à 40°C et une troisième phase polymère externe (ou écorce) à base d'un polymère P3, de Tg3 supérieure à Tg2 ne dépassant pas 120°C et ayant une Mn mesurée de 1000 à 150000, avec les taux en poids desdits polymères P1, P2 et P3 étant par rapport au poids total de polymère (P1 + P2 + P3) : P1 de 5 à 60%, P2 de 40 à 85%, P3 de 5 à 25% avec la somme desdits taux en poids étant de 100%.

L'invention concerne également un procédé de préparation et l'utilisation de la dispersion de l'invention en tant que liant dans des compositions de revêtements aqueux, de protection et/ou décoratifs. Les dispersions de l'invention permettent une parfaite formation du film lors de la coalescence avec un film homogène et ayant une cohésion élevée du fait de la structure contrôlée des particules formées et de leur parfaite reproductibilité et prédictibilité de la TMF par ce fait. Cet excellent contrôle permet en conséquence des per-

formances mécaniques et autres excellentes, en particulier en termes de résistance chimique et mécanique, en particulier en flexibilité, dureté, résistance à l'empreinte et au blocking.

FR 3 013 352 - A1



La présente invention concerne des dispersions aqueuses de polymère avec des particules multi-structurées de structure et de composition spécifique.

Les dispersions de l'invention permettent une parfaite formation du film lors de la coalescence avec un film homogène et ayant une cohésion élevée du fait de la structure contrôlée des particules formées et de leur parfaite reproductibilité et prédictibilité de la TMF par ce fait. Cet excellent contrôle permet en conséquence des performances mécaniques et autres excellentes, en particulier en termes de résistances chimique et mécanique, en particulier en dureté, adhérence, abrasion humide et la résistance au blocking et à l'empreinte. La résistance à l'empreinte signifie ici et pour la suite, la capacité du revêtement à ne pas présenter, ni de marque, ni de collant, lorsqu'une forte pression est exercée sur le film de revêtement.

La demande WO 2011/009560 décrit des dispersions aqueuses stables ayant des particules structurées biphasiques cœur/écorce avec un cœur P1 dur de Tg1 de 60 à 120°C et une écorce P2 molle de Tg2 de -20 à 40°C et une TMF de 0 à 50°C avec P1 représentant de 15 à 60% sur P1 + P2 pour des applications dans les revêtements aqueux, en particulier autoréticulables. Malgré la très bonne aptitude à la filmification et le contrôle de ce processus avec une bonne reproductibilité de la filmification et des performances, ces dispersions ont des performances insuffisantes pour certaines applications, en particulier en termes de dureté, résistances au blocking et à l'empreinte avec une meilleure cohésion et résistance mécanique du film obtenu. Plus particulièrement, la dureté et les résistances au blocking et à l'empreinte de ce type de revêtements sont insuffisantes (trop mous malgré le renforcement par le cœur dur) pour certaines applications nécessitant de telles performances, en particulier dans les applications industrielles où les objets lourds revêtus (portes, fenêtres, meubles, tôles) sont rapidement empilés après application du revêtement ou les applications décoratives qui nécessitent une bonne résistance à la chaleur (cuisines, salles de bain) ou une bonne résistance à l'empreinte (peintures murales haute tenue, résistantes à la rayure et à l'abrasion).

En fait, WO 2011/009560 décrit la structuration d'une particule de latex en cœur dur écorce molle selon un procédé spécifique. Une telle structure conduit à un film (revêtement) polymère qui se comporte comme se comporterait une phase molle caoutchouteuse renforcée par une dispersion idéalement réalisée de particules organiques dures qui jouent la fonction de nano-charges de renfort et qui sont synthétisées in situ en première étape. Le film ainsi obtenu est flexible (phase molle continue) et le renforcement mécanique par les inclusions régulières de nano-charges organiques dures (cœur) se traduit par une contrainte en traction qui croît avec l'allongement, représentatif d'un renforcement progressif. La phase molle est la phase

continue et de ce fait la qualité de la filmification est très bonne avec un film homogène. Les propriétés mécaniques du film, obtenues grâce à la parfaite formation de film, sont stables dans le temps avec une bonne durabilité. Le procédé décrit permet d'obtenir une TMF prédictible, reproductible et stable dans le temps. Cependant, suivant les conditions d'applications industrielles, les niveaux exigés de dureté et de résistance au blocking ou à l'empreinte sont difficiles à atteindre avec une particule à écorce molle qui constitue in fine la phase continue du film.

D'autres solutions sont également décrites avec des dispersions de polymère ayant des particules de polymère structurées, en cœur mou et écorce dure, permettant l'obtention d'une dureté et d'une résistance au blocking élevées. Cependant, de par sa structure de particule, ce type de dispersion de polymère conduit à un film qui est relativement peu cohésif car la phase continue qui est dure et réticulée cède rapidement lorsqu'elle est sollicitée. Enfin, la présence d'une écorce dure autour de la particule, lorsqu'un niveau de brillant élevé est recherché, nécessite l'utilisation d'agents de coalescence malgré la TMF basse de l'émulsion.

Pour remédier aux inconvénients de l'état de la technique, il est proposé selon la présente invention de modifier une dispersion structurée de l'état de la technique telle que décrite selon WO 2011/009560, impliquant déjà une phase P1 cœur dur et une phase P2 écorce molle, modification qui consiste en particulier à rajouter une seconde écorce phase P3, en plus de l'écorce molle P2, avec P3 étant une phase dure ou plus dure que P2, oligomérique ou pas, fonctionnalisée ou pas, modification qui permet d'atteindre facilement les propriétés visées sans perdre celles qui sont liées à structure selon WO 2011/009560 dans la mesure où les caractéristiques physicochimiques de la deuxième écorce P3 sont telles qu'elles n'empêchent pas la bonne déformation de la première écorce P2 et donc une bonne formation de film. Cette particule ainsi modifiée est alors désignée ici pour la présente invention comme une particule « multi-structurée » et en particulier ayant les 3 phases P1, P2 et P3 comme définies et donc « tri couche ». La très grande variété des choix possibles pour cette structure nouvelle à trois phases, en termes de Tg (calculé selon Fox), de % en poids des phases, de masse moléculaire et de fonctionnalisation et le procédé spécifique et sa facilité de mise en œuvre permettent d'envisager une réponse adaptée et améliorée aux demandes et exigences spécifiques du marché suivant les applications envisagées, ceci à moindre coût et sans modification aucune des installations industrielles existantes, c'est-à-dire présentant une facilité de mise en œuvre sur des installations existantes.

Dans le cas de cette nouvelle structure « tri-couche » P1 dur/P2 mou/P3 dur ou plus dur que P2 selon l'invention, le comportement en traction du revêtement final est, non pas celui d'un renforcement progressif, mais d'un comportement présentant un

module d'Young élevé (induit par la deuxième écorce dure P3) suivi d'un constant renforcement et non pas d'une baisse ou d'une chute comme dans le cas des particules connues sur le marché de type cœur mou/écorce dure et avec une contrainte mécanique plus élevée pour un allongement donné par rapport à une dispersion P1/P2 selon  
5 WO 2011/009560. Cela permet d'atteindre des niveaux de dureté élevés et d'augmenter encore le renforcement mécanique des films tout en gardant une excellente flexibilité. Ceci signifie que les films de revêtement obtenus selon la présente invention présentent une énergie de cohésion plus élevée avec une flexibilité maintenue par rapport aux dispersions citées de l'état de la technique.

10 La présente invention cherche donc à mettre au point une dispersion stable, de TMF contrôlée et reproductible, pour la formulation de revêtements brillants présentant une bonne dureté et des bonnes résistances au blocking et à l'empreinte tout en conservant une bonne flexibilité, avec un très bon contrôle et reproductibilité de la filmification. De ce fait, la présente invention permet l'obtention d'un film de revêtement  
15 présentant des propriétés mécaniques renforcées avec un compromis dureté/flexibilité/cohésion difficile, sinon impossible, à obtenir avec les structures de l'état de la technique, dans les conditions standard de polymérisation radicalaire à pression atmosphérique. De ce fait, le film de revêtement présente une dureté, une résistance au blocking et à l'empreinte nettement supérieures à celles des solutions actuellement  
20 connues de l'état de la technique, pour une émulsion de TMF contrôlée.

Un premier objet de la présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère avec des particules de polymère multi-structurées et en particulier possédant 3 phases (couches) spécifiques de polymère, P1, P2 et P3 constituant une particule « tri-couche ».

25 Le deuxième objet de l'invention concerne un procédé spécifique de préparation de ladite dispersion avec des étapes spécifiques.

Ensuite, l'invention couvre une composition de dispersion aqueuse de polymère qui comprend au moins une dispersion aqueuse de polymère selon l'invention.

Fait également partie de l'invention une composition de revêtement qui comprend  
30 au moins une dispersion aqueuse de polymère ou au moins une composition de dispersion aqueuse de polymère comme définies selon l'invention.

L'invention couvre également l'utilisation d'une dispersion telle que définie selon l'invention en tant que liant organique pour revêtements aqueux et en dernier un revêtement qui résulte de l'utilisation de ladite dispersion ou de ladite composition de  
35 dispersion.

Donc, le premier objet de l'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère à base de particules de polymère multi-structurées (au moins 3 phases distinctes de polymère) avec ladite particule comprenant :

- 5 - une phase polymère comme cœur, à base d'un polymère P1 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M1, avec P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 (calculée selon Fox) allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C,
- 10 - une seconde phase polymère enveloppant ledit cœur, à base d'un polymère P2 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2, avec P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 (calculée selon Fox) allant de -60 à 40°C, de préférence de -30 à 30°C,
- 15 - une troisième phase polymère externe (ou écorce) enveloppant ladite phase P2, à base d'un polymère P3 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M3, avec P3 ayant une température de transition vitreuse Tg3 (calculée selon Fox) supérieure à Tg2, en particulier supérieure de plus de 5°C (à Tg2) et ne dépassant pas 120°C, de préférence de 60 à 120°C et plus préférentiellement de 60 à 115°C et une masse moléculaire moyenne en nombre Mn (mesurée par Chromatographie d'exclusion stérique avec étalonnage polystyrène) ne dépassant pas 150000, de préférence allant de 1000 à 150000,
- 20 avec les taux en poids par rapport au poids total de polymère P1 + P2 + P3 étant pour :
  - P1 de 5 à 60%, de préférence de 5 à 50%
  - P2 de 40 à 85%, de préférence de 45 à 80%
  - P3 de 5 à 25%, de préférence de 10 à 20%et la somme desdits taux en poids (P1 + P2 + P3) étant égale à 100%.

25 De préférence, les polymères des phases P1 et P2 ont des Mn bien supérieures à 150000, plus particulièrement proches ou supérieures à 1000000.

Plus particulièrement, P3 est moins hydrophobe que P2 et encore plus particulièrement P2 est plus hydrophobe que P1.

D'une manière générale, un monomère « hydrophobe » est un monomère ayant  
30 peu d'affinité avec l'eau ou qui est peu soluble dans l'eau. Une méthode d'estimation de cette hydrophobie est celle de mesure du coefficient de partage de la substance à évaluer, entre l'octanol et l'eau, avec l'hydrophobie exprimée en logarithme de ce coefficient de partage. La valeur d'hydrophobie logKow pour un monomère est une estimation calculée du logarithme du coefficient de partage (log P) entre l'octanol et l'eau,  
35 par la méthode de contribution des atomes et des fragments structuraux de la molécule, en utilisant pour cette estimation le logiciel KowWin de SRC (Syracuse Research Corporation). Cette méthodologie est décrite par W. M. Meylan et P.H. Howard en 1995

dans « Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients » dans Pharm. Sci. 84:83-92. Le coefficient de partage P correspond au rapport de la concentration chimique dans la phase octanol par rapport à la concentration chimique dans la phase aqueuse dans un système avec deux phases en équilibre.

5 Concernant un copolymère, en particulier tel qu'un polymère défini selon l'invention, la valeur globale d'hydrophobie selon l'invention basée sur le logarithme du coefficient de partage octanol/eau est définie comme étant la valeur moyenne en poids sur l'ensemble des monomères composants dudit polymère et elle est en particulier estimée par la moyenne en poids sur l'ensemble de monomères composants, des valeurs logKow  
10 individuelles calculées par la méthode KowWin, comme décrite ci-haut et correspond donc, selon cette définition à :

valeur globale d'hydrophobie :  $\sum_i [x_i * (\log Kow)_i]$

avec,

$\sum_i$  : sommation sur i monomères composants

15  $x_i$  : fraction en poids du monomère i dans ledit copolymère,  
( $\log Kow)_i$  : valeur d'hydrophobie calculée par la méthode KowWin pour ledit monomère i, avec Kow correspondant au coefficient calculé de partage octanol/eau et logKow étant le logarithme de ce coefficient.

De préférence, l'écart de valeur moyenne calculée d'hydrophobie selon ce principe  
20 doit être d'au moins 0,2 en particulier d'au moins 0,5 unités entre P3 et P2, avec P2 ayant une valeur moyenne calculée logKow plus élevée (plus hydrophobe) que P3.

La dispersion de l'invention est en particulier obtenue par polymérisation en émulsion de ladite composition M1, réalisée en présence de trois tensioactifs anioniques dont au moins deux différents, plus particulièrement avec présence d'un tensioactif  
25 anionique dans une composition de semence M0 et de deux dans la composition monomères M'1 avec la composition globale issue de M0 et de M'1 correspondant à ladite composition M1 des monomères et ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M2 est réalisée en présence d'au moins deux tensioactifs dont un tensioactif non ionique, de préférence choisi parmi les alcools gras alcoxylés et l'autre étant  
30 anionique et pouvant être identique ou différent par rapport à l'un de deux tensioactifs définis ci-haut pour M1, plus particulièrement identique ou différent de celui de la composition de semence M0.

Comme tensioactifs anioniques convenables pour être utilisés dans M0, M'1 et M2, on peut citer des tensioactifs porteurs d'un groupement sulfate, sulfonate, phosphate  
35 ou phosphonate ou phosphinate, en particulier parmi les suivants :

- sulfosuccinates d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement alcoxylés (diesters d'acide sulfosuccinique avec alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement alcoxylés)

- sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate ou phosphinate d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>, éventuellement alcoxylés
- sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate ou phosphinate d'alkyl aryle (aryle substitué alkyle) avec alkyl en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub>, éventuellement alcoxylé.

5           Quand lesdits alkyles sont alcoxylés, l'unité alcoxy peut être l'éthoxy et/ou le propoxy, l'éthoxy étant l'unité alcoxy la plus préférée. Le nombre d'unités alcoxy peut aller de 2 à 30, de préférence de 2 à 10.

          Plus particulièrement, ledit tensioactif anionique est sélectionné parmi le dodécylbenzènesulfonate, le lauryl sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium éthoxylé, l'isotridécylsulfate de sodium éthoxylé, le lauryl phosphate d'ammonium éthoxylé ou les sulfosuccinates et plus préférentiellement parmi les sulfosuccinates.

          De préférence, au moins un desdits tensioactifs anioniques dans M1 et M2 est un sulfosuccinate.

          Selon une option particulièrement préférée de la dispersion de l'invention, ladite composition M2 et par conséquent ledit polymère P2 issu de M2 comprend au moins un agent de transfert hydrosoluble. Encore plus particulièrement, ladite composition M3 et par conséquent ledit polymère P3 issu de M3 comprend au moins deux agents de transfert dont un agent de transfert hydrosoluble, c'est-à-dire soluble dans l'eau et un agent de transfert liposoluble, c'est-à-dire soluble en phase organique en fait dans les monomères. Encore plus préférentiellement dans un tel cas, le rapport en poids d'agent de transfert hydrosoluble (pur) sur liposoluble (pur) pour l'ensemble de phases P2 et P3 (P2 + P3) est inférieur à 2 et de préférence il est inférieur à 0,5. De préférence, ces agents de transfert sont des mercaptans.

          Comme agents de transfert hydrosolubles convenables, on peut citer des agents de transfert comprenant un groupement ionique ou ionisable avec un nombre faible d'atomes de carbone, par exemple d'au plus 4 atomes de carbone. Comme exemple de groupement ionique ou ionisable, on peut citer les groupements -CO<sub>2</sub>H ou -SO<sub>3</sub>H.

          Comme agents de transfert liposolubles convenables, on peut citer les agents de transfert comprenant un nombre plus élevé d'atomes de carbone, par exemple au moins 6 atomes de carbone.

          Selon une option particulière de la présente invention, ladite composition M3 dont est issu P3 et éventuellement ladite composition M2 dont est issu P2 comprennent au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur en plus de son insaturation éthylénique, d'au moins un groupement fonctionnel X sélectionné parmi : acétoacétoxy, diacétone, méthylol, ou alkoxy silane, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imide, aziridine, oxazoline, imidazole, carbonate cyclique, benzophénone, uréido, sous condition que dans

le cas de présence de plus d'un monomère porteur de groupement fonctionnel X, lesdits groupements X ne peuvent réagir entre eux lors de la préparation de ladite dispersion ou lors du stockage. En fait, cette limitation sur la fonctionnalité X, quand il y a plus d'un tel monomère fonctionnalisé X, s'impose pour éviter toute réticulation prématurée de la dispersion aqueuse avant son application ou usage final.

En fonction du groupement X, ledit monomère porteur de groupement X peut être choisi comme suit par groupement X :

- pour carboxy/anhydride : acide (méth)acrylique, acide/anhydride itaconique, acide fumarique, anhydride maléique, acide/anhydride tetrahydrophthalique (THP)
- 10 - pour hydroxy : hydroxyalkyl (méth)acrylates, avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement alcoxylés, en particulier hydroxyéthyl (méth)acrylate (HE(M)A), hydroxypropyl (méth)acrylate (HP(M)A), hydroxybutyl(méth)acrylate HB(M)A alcoxylés ou non alcoxylés
- pour époxy : (M)AGLY (méth)acrylate de glycidyle), (méth)acrylate porteur d'un
- 15 groupement cycloaliphatique époxydé parmi dicyclopentenyl époxydé, cyclohexenyl époxydé, tetrahydrophthalique époxydé, norbornenyl époxydé
- pour amine : aminoalkyl (méth)acrylates ou aminoalkyl (méth)acrylamides avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, par exemple le MADAME (Méthacrylate de diméthyl amino éthyle) ou le MATBAE (méthacrylate de t-butyl aminoéthyle)
- 20 - pour amide : le (méth)acrylamide
- pour imide : le maléimide
- pour carbonate cyclique : (méth)acrylate de carbonate de glycérol
- pour phosphate : mono et/ou diesters phosphates d'hydroxy alkyl (méth)acrylates, éventuellement alcoxylés, l'alcoxylé étant de préférence éthoxylé et/ou propoxylé
- 25 - pour phosphonate : esters phosphonates d'hydroxyalkyl (méth)acrylates, éventuellement alcoxylés, l'alcoxylé étant de préférence éthoxylé et/ou propoxylé
- pour phosphinate : esters d'hydroxyalkyl (méth)acrylates avec l'acide phosphinique, l'alcoxylé étant de préférence éthoxylé et/ou propoxylé
- pour sulfate : esters d'hydroxy alkyl (méth)acrylates, éventuellement avec alkyl
- 30 alcoxylé, l'alcoxylé étant de préférence éthoxylé et/ou propoxylé
- pour sulfonate : esters sulfonates d'hydroxyalkyl (méth)acrylates ou d'hydroxyalkyl (méth)acrylamides, éventuellement (alkyles) alcoxylés, l'alcoxylé étant de préférence éthoxylé et/ou propoxylé, sulfonates tels que le (méth)acrylate d'hydroxy éthyl sulfonate ou l'acrylamide propane sulfonate (y compris forme acide
- 35 ou sels)
- pour imidazole : le méthacrylate de 2-éthyl(2-oxo-imidazolidin-1 yl)
- pour oxazoline : les (méth)acrylates d'hydroxy alkyl 2-oxazoline

- pour uréido : N-(2-méthacryloyloxyéthyl) éthylène urée
- pour benzophénone : le (méth)acrylate de benzophénone
- pour aziridine : le méthacrylate de 1-(2-hydroxyéthyl) aziridine
- pour acétoacétoxy : l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM)
- 5 - pour diacétone : la diacétone acrylamide (DAAM)
- pour méthylol : la N-méthylolacrylamide (NMA)
- pour alcoxysilane : les (méth)acrylates d'alkoxysilanes.

Selon une option plus particulièrement préférée, ledit groupement X est un groupement réactif et choisi parmi : acétoacétoxy, diacétone, N-méthylol, alcoxysilane, avec les monomères préférés porteurs dudit groupement X étant choisis parmi  
10 l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM), la diacétone diacrylamide (DAAM), N-méthylol acrylamide, les (méth)acrylates d'alkoxysilanes. Les alcoxysilanes sont en fait des silanes bloqués par les groupements alcoxy. L'intérêt de tels groupements X et des monomères associés porteurs d'un tel groupement est dans l'obtention de dispersions aqueuses autoréticulables au séchage, c'est-à-dire lors de la formation du film et l'élimination de  
15 l'eau et présentant donc un intérêt pour des revêtements aqueux autoréticulables.

Selon une autre option particulière, ledit groupement X est choisi parmi : carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), imide, aziridine, oxazoline, imidazole, carbonate cyclique. L'intérêt de ces groupements et monomères les portant est  
20 l'obtention de compositions de dispersions et plus particulièrement de compositions de revêtements réticulables par l'addition dans la composition finale d'application d'un agent de réticulation porteur d'au moins deux groupements réactifs avec lesdits groupements X dudit polymère.

Quand un monomère porteur de groupement X est présent, l'indice de  
25 groupements X exprimé en mmoles/g (par g) de polymère (le polymère étant ici : P1 + P2 + P3) peut varier de 0,002 à 0,5, de préférence de 0,02 à 0,5.

Selon une possibilité préférée, lesdits polymères P1, P2 et P3 sont issus respectivement desdites compositions de monomères M1, M2 et M3, constituées exclusivement de monomères (méth)acryliques ou des mélanges de monomères  
30 (méth)acryliques avec au moins un monomère vinyl aromatique, le styrène étant le monomère vinyl aromatique préféré.

Selon une autre possibilité particulière, ledit polymère P1 est issu d'une composition de monomères M1 comprenant au moins un monomère en tant qu'agent réticulant interne. Cela signifie que ledit agent réticulant a au moins deux insaturations  
35 éthyleniques polymérisables lors de la polymérisation en émulsion de ladite composition M1 pour conduire à un polymère P1 réticulé. Comme exemple convenable d'agent réticulant, on peut citer des monomères multifonctionnels de fonctionnalité en

groupements acryliques (y compris méthacryliques) et/ou allyliques ou vinyliques d'au moins 2. Comme exemples convenables d'agents réticulants acryliques, on peut citer l'éthylène glycol di(méth)acrylate, le propylène glycol di(méth)acrylate le butane diol di(méth)acrylate, l'hexane diol di(méth)acrylate, le triméthylol propane tri(méth)acrylate etc. « Acryliques » signifie ici à la fois acryliques et méthacryliques et le terme « acrylates » signifie à la fois acrylates et méthacrylates. Comme agent réticulant acrylique et allylique, on peut citer le méthacrylate d'allyle. Comme agent réticulant vinylique, on peut citer un monomère porteur d'au moins deux insaturations vinyliques, comme par exemple les di- et tri- vinyl benzènes.

10 Le deuxième objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une dispersion telle que définie ci-haut selon l'une de variantes de l'invention, lequel procédé comprend les étapes suivantes de polymérisation en émulsion :

- 15 i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation en émulsion d'une composition de monomères de semence M0, avec les particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 40 nm et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids de ladite phase polymère P1
- 20 ii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M'1 donnant un polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0 obtenu à l'étape i), ladite phase polymère P1 dudit cœur de particule, ladite composition de monomères M'1 étant identique ou différente de ladite composition de semence M0 (si identique à M0, elle correspond à celle desdits monomères M1) et leur composition globale moyenne en poids (M0 + M'1) correspondant à celle desdits monomères M1, en option le produit de cette étape ii) (dispersion) 25 pouvant être stocké et utilisé de manière différée dans le temps, comme matière première pour l'étape iii) suivante, c'est-à-dire pour l'addition et polymérisation de ladite composition de monomères M2,
- 30 iii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2 donnant lieu à ladite phase polymère P2, ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et éventuellement en présence d'un agent de transfert hydrosoluble,
- 35 iv) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition M3 de monomères donnant lieu à ladite phase polymère P3, éventuellement en présence de deux agents de transfert un hydrosoluble et l'autre liposoluble, de préférence choisis parmi les mercaptans, afin d'obtenir ledit polymère P3 en couche externe.

La composition globale moyenne en poids du mélange M0 + M'1 correspond à la composition desdits monomères M1 dont est issue ladite phase polymère P1.

En option, le produit de cette étape ii) (dispersion) peut être stocké et utilisé de manière différée dans le temps, comme matière première pour l'étape iii) suivante, c'est-à-dire pour l'addition et polymérisation de ladite composition de monomères M2.

Selon une première variante dudit procédé :

- 5 - l'étape d'ensemencement i) est réalisée en présence de 0,01 à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,2% en poids d'un tensioactif anionique (le produit tensioactif étant considéré à sec, c'est-à-dire à 100% de tensioactif) par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
  - l'étape de polymérisation en émulsion ii) de la composition de monomères M'1 est  
10 réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3, d'un premier tensioactif anionique qui est identique ou différent de celui de la semence M0, c'est-à-dire celui utilisé à l'étape d'ensemencement i), mais s'il est identique cela signifie qu'il est rajouté à ladite  
15 étape ii) et d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier de cette étape ii), avec le taux en poids de ces deux tensioactifs anioniques de phase P1 étant de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
  - l'étape de polymérisation en émulsion iii) de la composition de monomères M2 est  
20 réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3, d'au moins deux tensioactifs a) et b) avec a) étant un premier tensioactif non ionique choisi parmi les alcools gras alcoylés, plus préférentiellement alcools gras en C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> alcoylés, encore plus préférentiellement avec comme unités alcoxy des unités éthoxy et/ou propoxy, en particulier des unités éthoxy et plus particulièrement avec le nombre desdites  
25 unités alcoxy étant de 3 à 50 et encore plus particulièrement de 5 à 40 unités éthoxy et b) étant un tensioactif anionique pouvant être identique ou différent de ceux de l'étape ii) avec ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et en option en présence d'au moins un agent de transfert hydrosoluble,
  - l'étape de polymérisation iv) de ladite composition M3 est réalisée en présence ou  
30 absence de tensioactifs et si (réalisée) en présence de tensioactifs, dans ce cas dans les mêmes conditions que celles de l'étape iii) et en option en présence d'au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
- Plus particulièrement, concernant ledit procédé selon l'invention :
- les étapes i) et ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
  - l'étape de polymérisation iii) de ladite composition de monomères M2 comme  
35 l'étape de polymérisation iv) de ladite composition de monomères M3 est réalisée à une température inférieure à Tg1, lorsque ledit procédé est mis en œuvre à pression atmosphérique.

Plus préférentiellement concernant ledit procédé, l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition globale de monomères M1, donnant ledit polymère P1 et l'étape iii) de polymérisation en émulsion de ladite composition M2 donnant ledit polymère P2 sont poursuivies à un taux de conversion d'au moins 95%, préférentiellement d'au moins 98% et plus préférentiellement de 100% avant l'addition de ladite composition de monomères M3.

Le troisième objet de l'invention concerne une composition de dispersion aqueuse de polymère, laquelle composition comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des variantes définies ci-haut selon l'invention ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'invention.

Selon un cas particulier et préféré dans ladite composition de dispersion, ladite dispersion est une dispersion telle que définie ci-haut comportant dans P3 et éventuellement dans P2, des monomères fonctionnalisés X où ledit groupement X est un acétoacétoxy ou diacétone, ladite composition comprenant en dispersion au moins un additif portant au moins deux groupements réactifs par réaction latente (lors du séchage filmification des particules de polymère) avec lesdits groupements X, de préférence ledit additif à réaction latente étant une dihydrazide, en particulier la dihydrazide d'acide adipique dans le cas où X est une diacétone et quand X est un acétoacétoxy, ledit additif étant de préférence une polyamine, en particulier diamine ou un ester acrylate multifonctionnel en groupements acrylates (MFA). L'intérêt d'une telle composition est l'obtention des compositions et plus particulièrement de compositions aqueuses de revêtements autoréticulables lors du séchage et de la filmification avec l'élimination de l'eau.

Selon une variante particulièrement préférée, ladite composition de dispersion aqueuse de polymère comprend en plus de ladite dispersion selon l'invention au moins une autre dispersion aqueuse de polymère, de préférence avec ladite autre dispersion étant une dispersion de résines ou de polymères choisie parmi : dispersion de polyesters saturés et/ou insaturés, de préférence à base de polyesters insaturés et plus préférentiellement dispersion de résines alkydes modifiées ou non modifiées, dispersion (émulsion) de copolymères acryliques, y compris purement acryliques et styrène-acryliques, dispersion de copolymères vinyliques, dispersion d'oligomères acryliques acrylés, dispersion de polyuréthanes y compris polyuréthanes insaturés, en particulier acrylés, dispersion de résines d'hydrocarbures ou dispersion de résines de colophane, y compris esters de colophane ou de résines modifiées à la colophane.

Parmi les dispersions d'alkydes sont incluses les dispersions d'alkydes modifiées, en particulier modifiées par monomères acryliques ou par des monomères vinyl aromatiques comme le styrène ou par des motifs uréthane ou par des motifs amides ou

modifiées par la colophane et en particulier courte en huile. Plus particulièrement, ladite alkyde est biosourcée par rapport aux matières premières utilisées. Une telle résine biosourcée est en particulier décrite dans WO 2012/042153.

Ladite composition de dispersion peut être préparée par mélange desdites  
5 dispersions effectué à la température de préparation de la dispersion selon l'invention ou à une température inférieure.

Selon une autre option, ladite composition de dispersion de polymère comprend une dispersion selon l'invention comme définie ci-haut avec P3 et éventuellement P2 issus de compositions de monomères respectives, comprenant pour P3 et éventuellement  
10 comprenant pour P2, des monomères fonctionnalisés avec X parmi carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), imide, aziridine, oxazoline, imidazole, carbonate cyclique et (ladite composition de dispersion) comprenant en plus au moins un agent réticulant portant au moins deux groupements réactifs avec lesdits groupements X. Une telle composition a un intérêt particulier pour les compositions réticulables et en particulier  
15 les compositions réticulables de revêtements.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement, en particulier composition aqueuse de revêtement, laquelle composition comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'invention comme décrit ci-haut ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'invention ou ladite composition de  
20 revêtement comprend au moins une composition de dispersion telle que définie selon l'invention ci-avant.

En particulier, ladite composition de revêtement selon l'invention est autoréticulable et comprend donc ladite dispersion ou ladite composition de dispersion telles que décrites ci-haut pour compositions de revêtements autoréticulables.

Selon une autre variante, ladite composition de revêtement, en plus de ladite  
25 dispersion, avec (ou ayant) le polymère P3 et éventuellement polymère P2 issus des compositions de monomères comprenant des monomères fonctionnalisés X parmi carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), imide, aziridine, oxazoline, imidazole, carbonate cyclique, comprend au moins un agent réticulant porteur d'au moins  
30 deux groupements réactifs avec lesdits groupements X dudit polymère de ladite dispersion ou ladite composition de revêtement comprend au moins une composition de dispersion comprenant ladite dispersion.

Plus particulièrement, ladite composition de revêtement ne comprend pas d'agent  
35 coalescent. Ceci signifie qu'il n'y a pas besoin d'un tel agent pour la coalescence et la filmification.

Un autre objet couvert par la présente invention est l'utilisation d'une dispersion aqueuse selon l'invention ou obtenue par un procédé selon l'invention, en tant que liant

organique pour revêtements aqueux, c'est-à-dire dans des compositions aqueuses de revêtement.

Plus particulièrement, cette utilisation peut concerner des revêtements aqueux réticulables, y compris autoréticulables.

- 5 Ladite utilisation concerne de préférence des revêtements industriels, en particulier des revêtements de protection et/ou revêtements décoratifs, plus particulièrement choisis parmi : peintures, vernis, lasures, primaires, encres, adhésifs et/ou revêtements de finition (topcoats), d'étanchéité, de traitement de verre, de traitement de fibres, en particulier de textile, de traitement de tissus tissés ou non tissés.
- 10 Selon une option particulière, ladite utilisation concerne des revêtements de protection, choisis parmi les revêtements de protection mécanique et/ou chimique de substrats, en particulier parmi les substrats : métal, béton, fibrociment, plâtre, bois, carton, plastique, composite, verre, fibres (creuses ou non), textile, cuir et tissus tissés ou non tissés qui peuvent être des tissus synthétiques ou cellulosiques.
- 15 Finalement, l'invention couvre également en tant que produit fini, un revêtement, résultant de l'utilisation d'au moins une dispersion telle que décrite ci-haut selon l'invention ou obtenue par un procédé de l'invention tel que décrit ci-haut ou de l'utilisation d'une composition de dispersion telle que décrite selon l'invention ci-haut. Plus particulièrement, ledit revêtement est réticulé.
- 20 Les exemples exposés ci-après sont présentés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et en aucun cas ils ne limitent l'invention.

#### Partie expérimentale

- 25 A) Préparation des dispersions aqueuses de polymère et caractéristiques  
 1) Matières premières utilisées (voir tableau 1 ci-dessous)

Tableau 1 : Matières premières utilisées dans la synthèse des dispersions

Composant Nom commercial ou nom chimique abrégé	Fonction technique	Nature chimique	Fournisseur
Aerosol® A102	Tensio-actif anionique	Sulfosuccinate d'alcool gras éthoxylé, sel de sodium (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> ) solution à 30% dans l'eau	Cytec

Disponil® FES 32	Tensio-actif anionique	Sulfate d'alcool gras polyglycol éther, sel de sodium solution à 31% dans l'eau	Cognis
Emulan® TO 4070	Tensio-actif Non-ionique	Alcool gras éthoxylé secondaire avec 40 éthoxy, 70%	BASF
SR 351	Agent réticulant	Triméthylol propane triacrylate	Sartomer
ABu	Monomère	Acrylate de butyle	Arkema
MAM	Monomère	Méthacrylate de méthyle	Arkema
Sty	Monomère	Styrène	Arkema
AA	Monomère	Acide acrylique	Arkema
AMA	Monomère	Acide méthacrylique	Arkema
DAA	Réticulant	Diacétone acrylamide	DSM
AADH	agent réticulant vs X	Acide adipique dihydrazide	DSM
nDDM	Agent de transfert liposoluble	N-dodécylmercaptan	Acros
MAA	Agent de transfert hydrosoluble	Acide mercaptoacétique	Acros
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Peroxyde	Persulfate de sodium	Aldrich
TBHP	Peroxyde	Ter-butyle hydroperoxyde à 70%	Aldrich
SFS	Réducteur	Formaldéhyde sulfoxyde de sodium	Bruggeman
Ammoniaque	Agent de neutralisation	Hydroxyde d'ammonium	Prolabo
Acticide MBS	Biocide	Solution aqueuse de méthylisothiazoline (MIT) et de benzisothiazolinone (BIT) (2,5% MIT / 2,5% BIT)	Thor

Les Tg des phases polymères P1, P2 et P3 sont calculées selon la loi de Fox, à partir des valeurs de Tg des homopolymères indiquées ci-dessous :

Monomères	Abréviation	Tg (°C)
Acide acrylique	AA	106
Acide méthacrylique	AMA	228
Acrylate de butyle	ABu	-54
Styrène	STY	100

Méthacrylate de méthyle	MAM	105
DiAcétone Acrylamide	DAA	77

Dans le cas de l'essai décrit ci-dessous et qui est dans l'invention, les Tg calculées, les répartitions en poids et les Mn attendues des différentes phases sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous :

5

Tableau 2 : %, Tg et Mn des phases P1, P2 et P3

	P1	P2	P3
Tg Fox en °C	80,5	-26,5	81,6
% poids	15	67	18
Mn	$\geq 1.10^6$	$\geq 1.10^6$	$1.10^3-1,5.10^5$

## 2) Mode opératoire général de préparation des dispersions

10 Le mode opératoire décrit ci-dessous correspond à celui de la préparation de la dispersion de l'invention selon l'exemple décrit ci-dessous.

### 2.1) Matériel utilisé

15 Un réacteur de 10 l (contenance interne) en acier est utilisé, équipé d'une double enveloppe, muni d'une agitation efficace (vortex), d'un réfrigérant à triple flux, d'un contrôle et d'une régulation de la température matière. Le réacteur comporte le nombre de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction séparée des différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'azote pour travailler sous atmosphère inerte. L'étanchéité est vérifiée avant chaque préparation. L'installation est équipée d'un  
20 système permettant de contrôler les débits d'introduction des composants. La polymérisation est de type semi-batch à pression atmosphérique.

### 2.2) Préparation de la charge initiale en pied de cuve

25 17,5 g de Disponil® FES 32 sont solubilisés dans 1912,8 g d'eau déminéralisée en pied de cuve. La température du pied de cuve est portée à 80°C.

### 2.3) Préparation de la semence M0

On mélange 82 g de MAM et 9,45 g d'ABu.

2.4) Préparation de la composition de monomères M'1

35 g d'Aerosol® A102, 58,33 g de Disponil® FES 32 sont dispersés dans 284,7 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

Sont ensuite ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :

- 5 - 373,70 g de MAM
- 43,05 g d'ABu
- 6,30 g de TMPTA
- 10,50 g d'AMA

10 La préémulsion M'1 ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation.

M'1 sera utilisée avec M0 pour la synthèse du cœur de la particule P1, composé de P0 issu de M0 et de P'1 issu de M'1 ( $P1 = P0 + P'1$ ).

2.5) Préparation de la composition de monomères M2

15 35 g d'Aerosol® A102, 75 g d'Emulan® TO 4070 sont dispersés dans 590 g d'eau sous bonne agitation.

Sont ensuite ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 492,45 g de Styrène
- 1735,30 g d'ABu

20 On obtient une préémulsion blanche et stable.

5% de cette préémulsion, soit 146,4 g, seront prélevés et utilisés pour réaliser un ensemencement avant la coulée du reste de la composition de monomères M2.

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

- 78,05 g d'AMA
- 25 - 39,20 g de DAA
- 5,52 g de MAA

Cette préémulsion, blanche et stable, servira avec l'ensemencement précité (146,4 g) à la formation de la première écorce P2 de la particule.

30 La composition de monomères M2 correspond donc à la composition globale des monomères ajoutés.

2.6) Préparation de la composition de monomères M3

Sont ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 515,90 g de MAM
- 35 - 66,50 g d'ABu
- 26,60 g d'AMA
- 12,60 g d'AA

- 17 -

- 8,40 g de DAA

- 35 g de nDDM

- 1,48 g de MAA

On obtient une solution transparente et stable.

5 Cette solution de monomères, M3, servira à la synthèse de la seconde écorce P3 de la particule.

2.7) Préparation de la solution de Persulfate de sodium

- 8,75 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

10 - 175 g d'eau

2.8) Préparation de la solution de TBHP

- 10 g de TBHP

- 43,85 g d'eau

15

2.9) Préparation de la solution de SFS

- 7 g de SFS

- 80,50 g d'eau

20 2.10) Préparation de la dispersion par polymérisation en émulsion

i) Ensemencement P0

Le pied de cuve avec la charge initiale étant stable à 80°C, sont introduits pour l'ensemencement P0 le mélange de 82 g de MAM et 9,45 g d'ABu. Une fois la température stabilisée, 100% de la solution de persulfate de sodium est ajoutée. Le maximum d'exothermie marque la fin de cette étape, la taille de la particule est d'environ 40 nm et la conversion est supérieure à 70%.

25

ii) Synthèse du cœur P1

L'introduction de la préémulsion M'1 dure 60 minutes à une température de polymérisation de 80°C.

30

La température est ensuite maintenue pendant 60 minutes supplémentaires à 80°C (post-cuisson). Puis, le milieu réactionnel est refroidi à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

iii) Synthèse de l'écorce P2

A 65°C, l'ensemencement constitué de 146,4 g de la fraction de préémulsion (telle que décrite au point 2.5) ci-haut) est introduit dans le réacteur. On mélange pendant au moins 5 min.

5 Début des introductions séparées :

- 100% de la préémulsion après ensemencement précité
- 65,5% de la solution de TBHP
- 65,5% de la solution de SFS

10 Pendant les coulées qui durent 120 minutes, la température du milieu est maintenue à 65°C. Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 60 minutes à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

iv) Synthèse de l'écorce P3

A 65°C, début des introductions séparées en 45 min :

- 15
- 100% de la composition de monomères M3
  - 24,5% de la solution de TBHP
  - 24,5% de la solution de SFS

Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 30 minutes à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

20

v) Traitement des monomères résiduels

Les solutions de TBHP et SFS sont ajoutées à 60°C en 30 minutes. Ce traitement redox est suivi d'un maintien à 60°C pendant 30 minutes avant refroidissement à température ambiante.

- 25
- 10% de la solution de TBHP
  - 10% de la solution de SFS

vi) Additions finales

30 Après refroidissement vers 30-35°C, la dispersion obtenue est d'abord neutralisée sous bonne agitation (vortex) par addition d'une solution d'ammoniaque à 28%, environ 6 g par kg de dispersion, ajoutés en 30 min environ. Le pH est compris entre 8 et 9. Puis, on post-additionne 2,75 g d'AADH sous bonne agitation (vortex). Après 60 min d'agitation, il est ajouté un système biocide. La dispersion est ensuite filtrée sur toile 100 µm et caractérisée.

3) Méthodes et tests de caractérisation utilisés

3.1) pH

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

5 3.2) Extrait sec

L'extrait sec des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO 3251.

3.3) Viscosité

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

10

3.4) Taille des particules

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

15

3.5) Température minimale de formation de film (TMF)

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

4) Caractérisation de la dispersion

Le pH est de 8.5.

L'extrait sec est de 51%.

25

La viscosité est de 1150 mPa.s.

La taille de particule finale est d'environ 125 nm.

La TMF mesurée est de 6°C.

REVENDEICATIONS

1. Dispersion aqueuse de polymère à base de particules de polymère multi-structurées (au moins 3 phases distinctes de polymère) caractérisée en ce que ladite particule comprend :
- une phase polymère comme cœur, à base d'un polymère P1 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M1, avec P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 (calculée selon Fox) allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C,
  - une seconde phase polymère enveloppant ledit cœur, à base d'un polymère P2 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2, avec P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 (calculée selon Fox) allant de -60 à 40°C, de préférence de -30 à 30°C,
  - une troisième phase polymère externe (ou écorce) enveloppant ladite phase P2, à base d'un polymère P3 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M3, avec P3 ayant une température de transition vitreuse Tg3 (calculée selon Fox) supérieure à Tg2, en particulier supérieure de plus de 5°C et ne dépassant pas 120°C, de préférence de 60 à 120°C et plus préférentiellement de 60 à 115°C et une masse moléculaire moyenne en nombre Mn ne dépassant pas 150000, de préférence allant de 1000 à 150000,
- avec les taux en poids par rapport au poids total de polymère P1 + P2 + P3 étant pour :
- P1 de 5 à 60%, de préférence de 5 à 50%
  - P2 de 40 à 85%, de préférence de 45 à 80%
  - P3 de 5 à 25%, de préférence de 10 à 20%
- et la somme desdits taux en poids (P1 + P2 + P3) étant égale à 100%.
2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M1 est réalisée en présence de trois tensioactifs anioniques dont au moins deux différents et en ce que ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M2 est réalisée en présence d'au moins deux tensioactifs dont un non ionique, de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés et l'autre étant anionique et pouvant être identique ou différent par rapport à l'un des deux tensioactifs définis ci-haut pour M1.
3. Dispersion selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'au moins un desdits tensioactifs anioniques dans M1 et M2 est un sulfosuccinate.
4. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite composition M2 et par conséquent ledit polymère P2 issu de M2 comprend au moins un agent de transfert hydrosoluble.

5. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite composition M3 et par conséquent ledit polymère P3 issu de M3 comprend au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
6. Dispersion selon la revendication 5, caractérisée en ce que le rapport en poids d'agent de transfert hydrosoluble (pur) sur liposoluble (pur) pour l'ensemble de phases P2 et P3 (P2 + P3) est inférieur à 2 et de préférence inférieur à 0,5.
7. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite composition M3 dont est issu P3 et éventuellement ladite composition M2 dont est issu P2 comprennent au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur en plus de son insaturation éthylénique d'au moins un groupement fonctionnel X sélectionné parmi : acétoacétoxy, diacétone, méthylol ou alkoxyasilane, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imide, aziridine, oxazoline, imidazole, carbonate cyclique, benzophénone, uréido, sous condition que dans le cas de présence de plus d'un monomère porteur de groupement fonctionnel X, lesdits groupements X ne peuvent réagir entre eux lors de la préparation de ladite dispersion ou lors du stockage.
8. Dispersion selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit monomère porteur de groupement X est choisi comme suit par groupement X :
- pour carboxy/anhydride : acide (méth)acrylique, acide/anhydride itaconique, acide fumarique, anhydride maléique, acide/anhydride tetrahydrophthalique (THP)
  - pour hydroxy : hydroxyalkyl (méth)acrylates, avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement alcoxylés, en particulier hydroxyéthyl (méth)acrylate (HE(M)A), hydroxypropyl (méth)acrylate (HP(M)A), hydroxybutyl(méth)acrylate HB(M)A alcoxylés ou non alcoxylés
  - pour époxy : MAGLY (méth)acrylate de glycidyle, (méth)acrylate porteur d'un groupement cycloaliphatique époxydé parmi dicyclopentenyl époxydé, cyclohexenyl époxydé, tetrahydrophthalique époxydé, norbornényl époxydé
  - pour amine : aminoalkyl (méth)acrylates ou aminoalkyl (méth)acrylamides avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, par exemple le MADAME (Méthacrylate de diméthyl amino éthyle) ou le MATBAE (méthacrylate de t-butyl aminoéthyle)
  - pour amide : le (méth)acrylamide
  - pour imide : le maléimide
  - pour carbonate cyclique : (méth)acrylate de carbonate de glycérol
  - pour phosphate : mono et/ou diesters phosphates d'hydroxy alkyl (méth)acrylates, éventuellement alcoxylés
  - pour phosphonate : esters phosphonates d'hydroxyalkyl (méth)acrylates, éventuellement alcoxylés

- pour phosphinate : esters d'hydroxyalkyl (méth)acrylates avec l'acide phosphinique, éventuellement alcoxylés
  - pour sulfate : esters d'hydroxy alkyl (méth) acrylates, éventuellement avec alkyl alcoxylé
  - 5 - pour sulfonate : esters sulfonates d'hydroxyalkyl (méth)acrylates ou d'hydroxyalkyl (méth)acrylamides, éventuellement alcoxylés, sulfonates tels que le (méth)acrylate d'hydroxy éthyl sulfonate ou l'acrylamide propane sulfonate (sous forme acide ou sels)
  - pour imidazole : le méthacrylate de 2-éthyl(2-oxo-imidazolidin-1 yl)
  - 10 - pour uréido : N-(2-méthacryloyloxyéthyl) éthylène urée
  - pour oxazoline : les (méth)acrylates d'hydroxy alkyl 2-oxazoline
  - pour benzophénone : le (méth)acrylate de benzophénone
  - pour aziridine : le méthacrylate de 1-(2-hydroxyéthyl) aziridine
  - pour acétoacétoxy : l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM)
  - 15 - pour diacétone : la diacétone acrylamide (DAAM)
  - pour méthylol : la N-méthylolacrylamide (NMA)
  - pour alcoxysilane : les (méth)acrylates d'alkoxysilanes.
9. Dispersion selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que ledit groupement X est un groupement réactif et choisi parmi : acétoacétoxy, diacétone, N-méthylol, alcoxysilane, avec les monomères préférés porteurs dudit groupement X étant choisis parmi l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM), la diacétone diacrylamide (DAAM), N-méthylol acrylamide, les (méth)acrylates d'alkoxysilanes.
- 20 10. Dispersion selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que ledit groupement X est choisi parmi : carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), imide, aziridine, oxazoline, imidazole ou carbonate cyclique.
- 25 11. Dispersion selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que l'indice de groupements X exprimé en mmoles/g de polymère (polymère : P1 + P2 + P3) varie de 0,002 à 0,5, de préférence de 0,02 à 0,5.
12. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que lesdits polymères P1, P2 et P3 sont issus respectivement desdites compositions de monomères M1, M2 et M3, constituées exclusivement de monomères (méth)acryliques ou des mélanges de monomères (méth)acryliques avec au moins un monomère vinyl aromatique, le styrène étant le monomère vinyl aromatique préféré.
- 30 13. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ledit polymère P1 est issu d'une composition de monomères M1, comprenant au moins un monomère en tant qu'agent réticulant interne.
- 35

14. Procédé de préparation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes de polymérisation en émulsion :
- 5 i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation en émulsion d'une composition de monomères de semence M0, avec les particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 40 nm et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids de ladite phase polymère P1,
  - 10 ii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M'1 donnant un polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0 obtenu à l'étape i) ladite phase polymère P1 dudit cœur de particule, ladite composition de monomères M'1 étant identique ou différente de ladite composition de semence M0 (si identique à M0, elle correspond à celle desdits monomères M1) et leur composition globale moyenne en poids (M0 + M'1) correspondant à  
15 celle desdits monomères M1, en option le produit de cette étape ii) (dispersion) pouvant être stocké et utilisé de manière différée dans le temps, comme matière première pour l'étape iii) suivante,
  - 20 iii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2 donnant lieu à ladite phase polymère P2, avec ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et éventuellement en présence d'un agent de transfert hydrosoluble,
  - 25 iv) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition M3 de monomères donnant lieu à ladite phase polymère P3, éventuellement en présence de deux agents de transfert un hydrosoluble et l'autre liposoluble, de préférence choisis parmi les mercaptans, afin d'obtenir ledit polymère P3 en couche externe.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que :
- l'étape d'ensemencement i) est réalisée en présence de 0,01 à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,2% en poids d'un tensioactif anionique par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
  - 30 - l'étape de polymérisation en émulsion ii) de la composition de monomères M'1 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3 d'un premier tensioactif anionique qui est identique ou différent de celui de la semence M0 et d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier de cette étape ii), avec le taux en poids de ces deux  
35 tensioactifs anioniques de phase P1 étant de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% par rapport au poids total de P1 + P2 + P3

- l'étape de polymérisation en émulsion iii) de la composition de monomères M2 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3 d'au moins deux tensioactifs a) et b) avec  
5 a) étant un premier tensioactif non ionique choisi parmi les alcools gras alcoylés, plus préférentiellement alcools gras en C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> alcoylés, encore plus préférentiellement avec comme unités alcoxy des unités éthoxy et/ou propoxy, en particulier des unités éthoxy et plus particulièrement avec le nombre desdites unités alcoxy étant de 3 à 50 et encore plus particulièrement de 5 à 40 unités éthoxy et b) étant un tensioactif anionique pouvant être identique ou différent de  
10 ceux de l'étape ii), avec ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et en option (pour ladite étape iii)) en présence d'au moins un agent de transfert hydrosoluble
- l'étape de polymérisation iv) de ladite composition M3 est réalisée en présence ou absence de tensioactifs et si en présence de tensioactifs dans les mêmes  
15 conditions que celles de l'étape iii) et en option en présence d'au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
- 16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que :
  - les étapes i) et ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
  - l'étape de polymérisation iii) de ladite composition de monomères M2 comme  
20 l'étape de polymérisation iv) de ladite composition de monomères M3 est réalisée à une température inférieure à Tg<sub>1</sub>, lorsque ledit procédé est mis en œuvre à pression atmosphérique.
- 17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition globale M1 donnant le polymère P1 et  
25 l'étape iii) de polymérisation en émulsion de ladite composition M2 donnant le polymère P2 sont poursuivies à un taux de conversion d'au moins 95%, préférentiellement d'au moins 98% et plus préférentiellement de 100% avant addition de ladite composition de monomères M3.
- 18. Composition de dispersion aqueuse de polymère, caractérisée en ce qu'elle  
30 comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13 ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 17.
- 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que ladite dispersion est une dispersion telle que définie selon la revendication 9 et que dans le cas où ledit  
35 groupement X est un acétoacétoxy ou diacétone, ladite composition comprend en dispersion au moins un additif portant au moins deux groupements réactifs par réaction latente (lors du séchage filmification des particules de polymère) avec lesdits

groupements X, de préférence ledit additif à réaction latente étant une dihydrazide quand X est une diacétone, en particulier la dihydrazide d'acide adipique et dans le cas où X est un acétoacétoxy, ledit additif étant de préférence une polyamine, en particulier diamine ou un ester acrylate multifonctionnel en groupements acrylates (MFA).

5 20. Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus de ladite dispersion au moins une autre dispersion aqueuse de polymère, de préférence avec ladite autre dispersion étant une dispersion de résines ou de polymères choisie parmi : dispersions de polyesters saturés et/ou insaturés, de préférence à base de polyesters insaturés et plus préférentiellement dispersion de résines alkydes modifiées ou  
10 non modifiées, dispersion (émulsion) de copolymères acryliques, y compris purement acryliques et styrène-acryliques, dispersion de copolymères vinyliques, dispersion d'oligomères acryliques acrylés, dispersion de polyuréthanes y compris polyuréthanes insaturés, en particulier acrylés, dispersion de résines d'hydrocarbures ou dispersion de résines de colophane ou de résines modifiées à la colophane.

15 21. Composition selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion telle que définie selon la revendication 10 et qu'en plus elle comprend au moins un agent réticulant portant au moins deux groupements réactifs avec lesdits groupements X.

22. Composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une  
20 dispersion aqueuse telle que définie selon une des revendications 1 à 13 ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 17 ou une composition de dispersion telle que définie selon l'une des revendications 18 à 21.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que ladite dispersion est telle que définie selon la revendication 9 ou que ladite composition de dispersion est telle  
25 que définie selon la revendication 19 et qu'elle est autoréticulable.

24. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus de ladite dispersion, au moins un agent réticulant porteur d'au moins deux groupements réactifs avec lesdits groupements X dudit polymère de ladite dispersion ou en ce que ladite composition de revêtement comprend au moins une composition de  
30 dispersion telle que définie selon la revendication 21.

25. Composition selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas d'agent de coalescence.

26. Utilisation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13 ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 17, en tant  
35 que liant organique pour revêtements aqueux.

27. Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce qu'il s'agit de revêtements aqueux réticulables, y compris autoréticulables.

28. Utilisation selon la revendication 26 ou 27, caractérisée en ce qu'il s'agit de revêtements industriels, en particulier de revêtements de protection et/ou revêtements décoratifs, de préférence choisis parmi : peintures, vernis, lasures, primaires, encres, adhésifs et/ou revêtements de finition (topcoats), d'étanchéité, de traitement de verre, de traitement de fibres, en particulier de textile, de traitement de tissus tissés ou non tissés.
- 5
29. Utilisation selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'il s'agit de revêtements de protection, choisis parmi les revêtements de protection mécanique et/ou chimique de substrats, en particulier parmi les substrats : métal, béton, fibrociment, plâtre, bois, carton, plastique, composite, verre, fibres (creuses ou non), cuir, textile, tissus tissés ou non tissés, lesdits tissus pouvant être synthétiques ou cellulosiques.
- 10
30. Revêtement caractérisé en ce qu'il résulte de l'utilisation d'au moins une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13 ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 17 ou de l'utilisation d'une composition de dispersion telle que définie selon l'une des revendications 18 à 21.
- 15
31. Revêtement selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il est réticulé.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 788952  
FR 1361206

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	US 2011/218291 A1 (SCHULTES KLAUS [DE] ET AL) 8 septembre 2011 (2011-09-08) * exemple B1; tableau 1 * -----	1-21	C08J3/07 C08L33/00 C08L25/04 C08K5/36 C09D133/00
X	JP 3 353351 B (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD; MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3 décembre 2002 (2002-12-03) * abrégé; exemples * -----	1-21	
X	WO 2008/028062 A2 (MOORE BENJAMIN & CO [US]; FREIDZON YAKOV [US]; WU NING [US]; BOCHNIK M) 6 mars 2008 (2008-03-06) * revendications; exemples * -----	1-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2014		Degrendel, Magali	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1361206 FA 788952**

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 **08-07-2014**

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
US 2011218291 A1	08-09-2011	AT 389678 T	15-04-2008
		AU 2003276118 A1	14-07-2004
		CN 1729219 A	01-02-2006
		DE 10260089 A1	01-07-2004
		EP 1572769 A1	14-09-2005
		HK 1087133 A1	31-10-2008
		JP 4308774 B2	05-08-2009
		JP 2006510759 A	30-03-2006
		KR 20050084427 A	26-08-2005
		RU 2334764 C2	27-09-2008
		TW 1302920 B	11-11-2008
		US 2006052515 A1	09-03-2006
		US 2011218291 A1	08-09-2011
		WO 2004056893 A1	08-07-2004
-----			
JP 3353351 B	03-12-2002	-----	-----
WO 2008028062 A2	06-03-2008	CA 2661823 A1	06-03-2008
		US 2008058473 A1	06-03-2008
		WO 2008028062 A2	06-03-2008
-----			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 788952  
FR 1361206

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	US 2011/218291 A1 (SCHULTES KLAUS [DE] ET AL) 8 septembre 2011 (2011-09-08) * exemple B1; tableau 1 * -----	1-21	C08J3/07 C08L33/00 C08L25/04 C08K5/36 C09D133/00
X	JP 3 353351 B (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD; MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3 décembre 2002 (2002-12-03) * abrégé; exemples * -----	1-21	
X	WO 2008/028062 A2 (MOORE BENJAMIN & CO [US]; FREIDZON YAKOV [US]; WU NING [US]; BOCHNIK M) 6 mars 2008 (2008-03-06) * revendications; exemples * -----	1-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2014		Degrendel, Magali	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1361206 FA 788952**

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 **08-07-2014**

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
US 2011218291 A1	08-09-2011	AT 389678 T	15-04-2008
		AU 2003276118 A1	14-07-2004
		CN 1729219 A	01-02-2006
		DE 10260089 A1	01-07-2004
		EP 1572769 A1	14-09-2005
		HK 1087133 A1	31-10-2008
		JP 4308774 B2	05-08-2009
		JP 2006510759 A	30-03-2006
		KR 20050084427 A	26-08-2005
		RU 2334764 C2	27-09-2008
		TW 1302920 B	11-11-2008
		US 2006052515 A1	09-03-2006
		US 2011218291 A1	08-09-2011
		WO 2004056893 A1	08-07-2004
-----			
JP 3353351 B	03-12-2002	-----	-----
WO 2008028062 A2	06-03-2008	CA 2661823 A1	06-03-2008
		US 2008058473 A1	06-03-2008
		WO 2008028062 A2	06-03-2008
-----			