



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/04/29

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/10/29

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/10/08

(30) Priorité/Priority: 1997/04/29 (97 05269) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C08F 226/00, C08F 220/52,
C09J 133/24, C09D 139/00, C09D 133/24, C09J 139/00

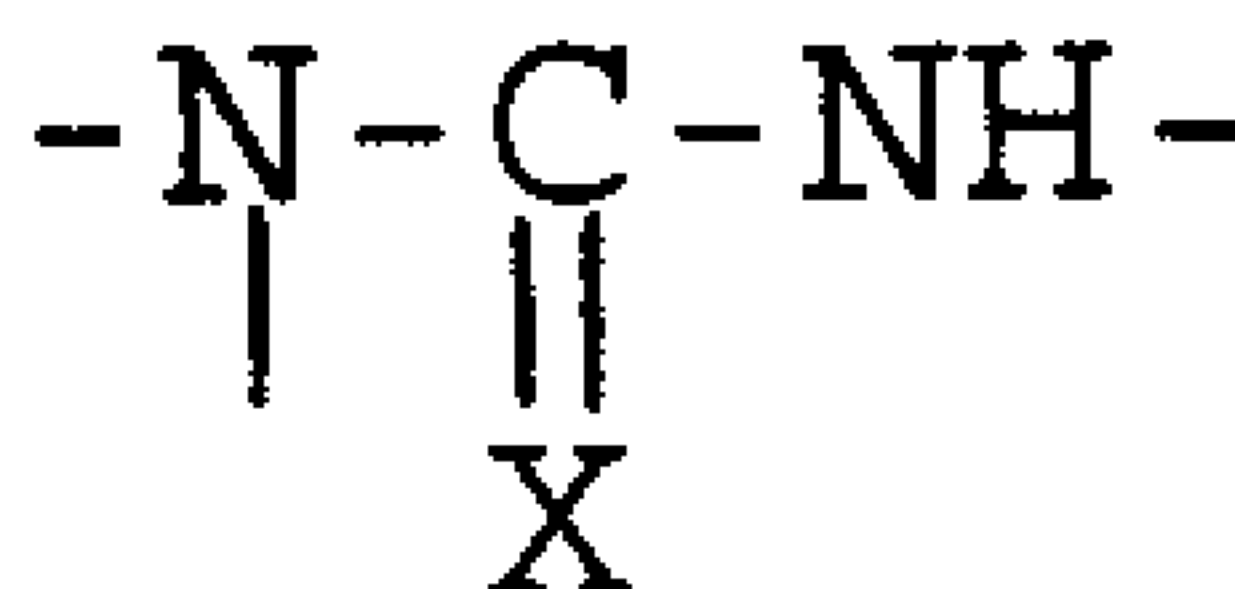
(72) Inventeurs/Inventors:
VERGÉ, Christophe, FR;
BETREMIEUX, Isabelle, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ELF ATOCHEM S.A., FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : SYSTEME MONOCOMPOSANT A BASE DE LATEX COREACTIFS CONDUISANT A DES REVETEMENTS RETICULABLES A TEMPERATURE AMBIANTE ET POST-RETICULABLES PAR TRAITEMENT THERMIQUE ET LEUR APPLICATION DANS LE DOMAINE DES REVETEMENTS

(54) Title: MONOCOMPOUND COREACTIVE LATEX-BASED SYSTEM RESULTING IN COATINGS THAT ARE AMBIENT-TEMPERATURE CURABLE AND POSTCURABLE BY THERMAL TREATMENT AND THEIR APPLICATION IN THE FIELD OF COATINGS



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention porte sur un système monocomposant à base latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique. Le système selon l'invention est constitué par le mélange de deux dispersions de particules, obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B. Au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel (voir formule ci-haut), X représentant O ou S, entre dans la composition de monomères A, et au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde masqué choisi parmi les groupements acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane, entre dans la composition de monomères B.



SYSTÈME MONOCOMPOSANT À BASE DE LATEX CORÉACTIFS
 CONDUISANT À DES REVÊTEMENTS RÉTICULABLES À TEMPÉRATURE
 AMBIANTE ET POST-RÉTICULABLES PAR TRAITEMENT THERMIQUE ET
 LEUR APPLICATION DANS LE DOMAINE DES REVÊTEMENTS

ABRÉGÉ

La présente invention porte sur un système monocomposant à base latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique. Le système selon l'invention est constitué par le mélange de deux dispersions de particules, obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B. Au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel $\begin{array}{c} \text{-N-C-NH-} \\ | \quad || \\ \quad \quad \text{X} \end{array}$, X représentant O ou S, entre dans la composi-

tion de monomères A, et au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde masqué choisi parmi les groupements acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane, entre dans la composition de monomères B.

SYSTÈME MONOCOMPOSANT A BASE DE LATEX CORÉACTIFS CONDUISANT
A DES REVÊTEMENTS RÉTICULABLES A TEMPÉRATURE AMBIANTE ET
POST-RÉTICULABLES PAR TRAITEMENT THERMIQUE ET LEUR
APPLICATION DANS LE DOMAINE DES REVÊTEMENTS

5

La présente invention porte sur un système monocomposant à base d'un mélange de latex coréactifs, conduisant à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique.

10 L'industrie des revêtements (peinture, adhésifs, papier, cuir, textile) utilise des latex comme liants dans des formulations filmogènes qui nécessitent dans certains cas une post-réticulation destinée à améliorer les propriétés des revêtements obtenus, en particulier au niveau
15 de leur tenue aux solvants et de leurs propriétés mécaniques, et à réduire le collant superficiel, ce qui permet de diminuer, dans le cas des peintures extérieures, le potentiel de salissure.

Cette étape de post-réticulation doit être adaptée
20 au domaine d'application et aux conditions de mises en oeuvre. Le domaine des peintures ne permet pas d'envisager de traitement thermique du revêtement, alors que l'industrie textile utilise couramment des procédés de thermoréticulation à des températures de l'ordre de 160°C.

25 Quelle que soit l'application visée, l'objectif est néanmoins d'obtenir un système le plus réactif possible à la température la plus basse possible, tout en étant monocomposant, c'est-à-dire prêt à l'emploi et stable au stockage, les deux exigences étant bien souvent
30 antagonistes.

La Société Demanderesse a maintenant découvert un mélange de latex capable de répondre à l'ensemble de ces objectifs, car il est stable au stockage et il conduit à des films réticulables à température ambiante.

35 Les deux latex qui composent le mélange selon l'invention sont des latex fonctionnalisés, l'un par un

groupement de type uréido, et l'autre par un groupement aldéhyde ou aldéhyde masqué. Une fois synthétisés, ces latex peuvent être mélangés sans que la réaction entre les fonctions précitées de chacun d'eux ne se produise au cours
5 du stockage, et ils conduisent pendant ou après la coalescence à température ambiante à un film réticulé qui présente des propriétés améliorées par rapport aux latex de base, la réticulation pouvant être activée par un traitement thermique.

10 La découverte de cette combinaison de latex est d'autant moins évidente qu'il ne suffit pas que les fonctions précitées réagissent entre elles seulement pendant ou après la coalescence, car il faut encore que la cinétique de réticulation ne perturbe pas la coalescence des
15 particules et donc la formation du film - une trop grande vitesse de réticulation pourrait en effet gêner la formation du film et rendre un système inutilisable.

Le brevet américain No. 5.468.800, la demande internationale publiée No. WO 95/09896 et le brevet allemand
20 No. 4.439.457 décrivent l'utilisation d'un monomère à fonction uréido dans la synthèse de latex conduisant à des films réticulés à température ambiante par addition d'un polyaldéhyde ou d'un polyacétal. Est également mentionnée la possibilité d'utiliser des aldéhydes copolymérisables,
25 comme la (méth)acroléine, ou des aldéhydes masqués, comme l'acrylate de diéthoxypropyle ou le méthacryloyloxopropyl-1,3-dioxolane ou le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl) méthacrylamide ou l'acrylamidobutyraldéhyde diéthyl acétal, ces monomères étant associés au monomère uréido lors de la
30 synthèse du latex, et non pas sous forme de mélange des deux latex.

Par le brevet américain No. 4.918.139 et le brevet européen No. 514.654 on connaît l'utilisation de monomères porteurs d'une fonction alcool et d'une fonction
35 acétal, du type $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{OMe})_2$, respectivement dans des copolymères acryliques et des copolymères comportant de l'éthylène, en vue de l'obtention de latex

conduisant à des films thermoréticulables sans dégagement de formol, ces monomères remplaçant ici les monomères de type N-alkylol (méth)acrylamides.

Conformément à la présente invention, les synthèses séparées des deux latex fonctionnalisés permettent de préserver au mieux chacune des fonctions, la température de polymérisation étant généralement supérieure à la température ambiante, ce qui permet une plus grande efficacité en post-réticulation lors de la coalescence du film (interdiffusion des chaînes entraînant la réaction entre les groupements fonctionnels). En effet, si les deux fonctions sont associées dans le même latex, on aura de la préréticulation et donc peu ou pas de post-réticulation et même peut-être des problèmes de coalescence.

Un autre avantage réside dans le fait que l'absence de petites molécules réactives, susceptibles de diffuser dans les particules, garantit une meilleure stabilité au stockage, puisque, tant que l'on est à l'état de latex, le système stabilisant du latex évite le contact des particules, et donc la réaction entre les deux fonctions: uréido et aldéhyde.

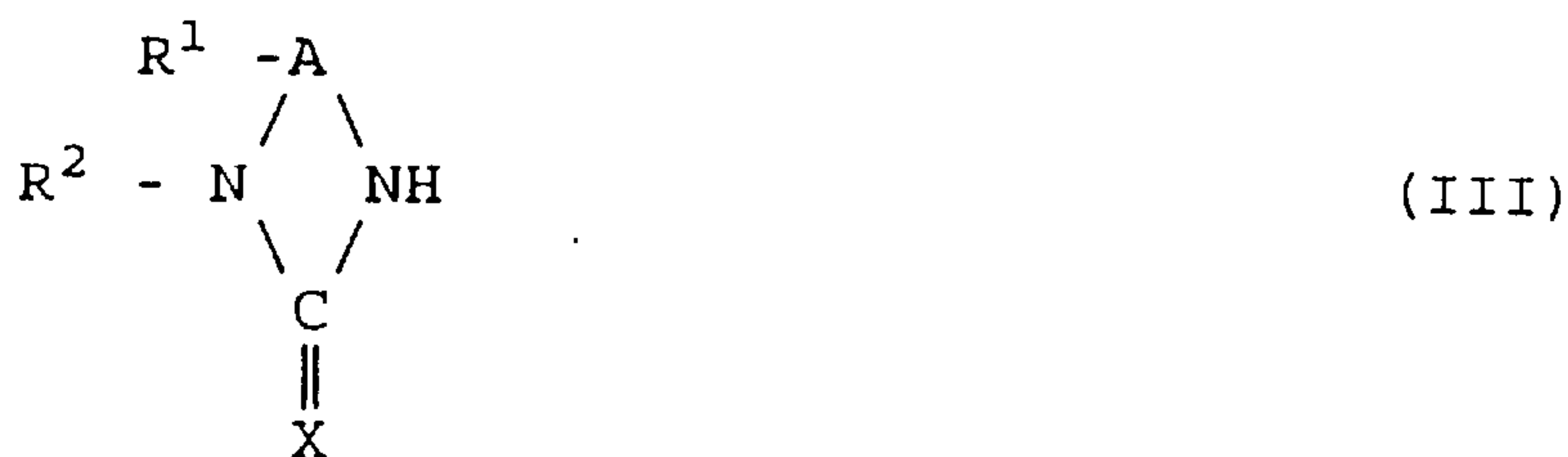
La présente invention a donc d'abord pour objet un système monocomposant à base de latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique, le système étant constitué par le mélange de deux dispersions de particules, obtenues chacune par polymérisation et émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B. Au moins un monomère (a) à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel

$$\begin{array}{c} \text{--N--C--NH--} \\ | \quad || \\ \quad \quad \text{X} \end{array}$$

tion de monomères A, et au moins un monomère (b) à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde ou

aldéhyde masqué choisi parmi les groupements acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane entre dans la composition de monomères B.

Les monomères (a) peuvent être choisis parmi ceux représentés par les formules (I) à (III) ci-après :



dans lesquelles :

- X représente O ou S ;
- R^1 est un groupement à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; et
- A est une chaîne alkylène à 2 ou 3 atomes de carbone qui peut être substituée par alkyle inférieur et/ou hydroxy et/ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et/ou qui peut être interrompue par carbonyle.

Le groupement R^1 ci-dessus peut être choisi parmi les groupes :

- $\text{CH}_2=\text{CH}-$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
- 5 • $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$
- 10 • $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$
- 15 • $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$
- $\text{R}^3-\text{A}^1-\text{Alk}-$
- où :
- R^3 représente hydrogène, 3-alkyloxy-2-
- 20 hydroxypropyle, vinyle, méthacryloyle, acryloyle
ou méthacryloyloxyacéto
- A^1 représente O, NH ou NR^4 ;
- R^4 représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle lorsque
 R^3 représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ;
- 25 - Alk représente une chaîne alkylène en C_2-C_8 ; et
- 2-(β -carboxyacrylamido)éthyle.

A titre d'exemples de monomères (a), on peut citer

la N-(2-méthacryloyloxyéthyl) éthylène urée, la

N-(2-acryloyloxyéthyl) éthylène urée, la

30 N-(méthacrylamidométhylène) éthylène urée, la

N-(acrylamidométhylène)-éthylène urée, la

N-(β -méthacrylamidoéthyl)-éthylène urée, la

N-(β -acrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-vinyl-éthylène

urée, la N-vinyloxyéthyl-éthylène urée, la

35 N-[β -méthacryloyloxyacétamido)-éthyl]-N,N'-éthylène urée, la

N-[β -acryloyloxyacétamido)-éthyl]-éthylène urée, la

1-[2-[[2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propyl]amino]éthyl]-2-

imidazolidone, la N-méthacrylamidométhyl urée, la

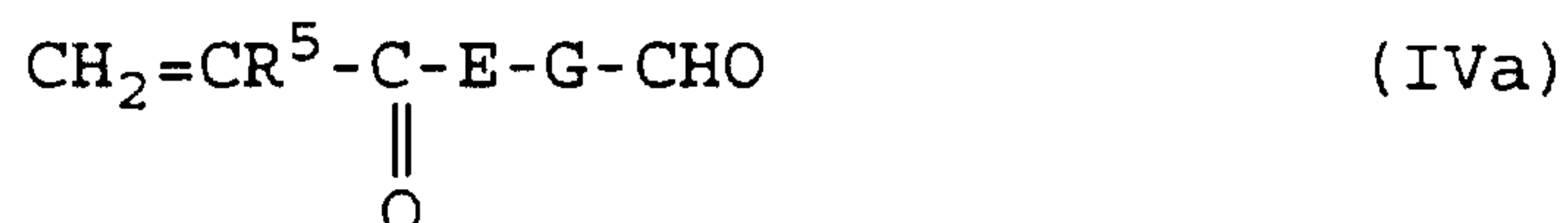
N-méthacryloyl urée, le N-(3-[1,3-diazacyclohexan-2-one]-

40 propyl)méthacrylamide, la N-hydroxyéthyléthylène urée, la

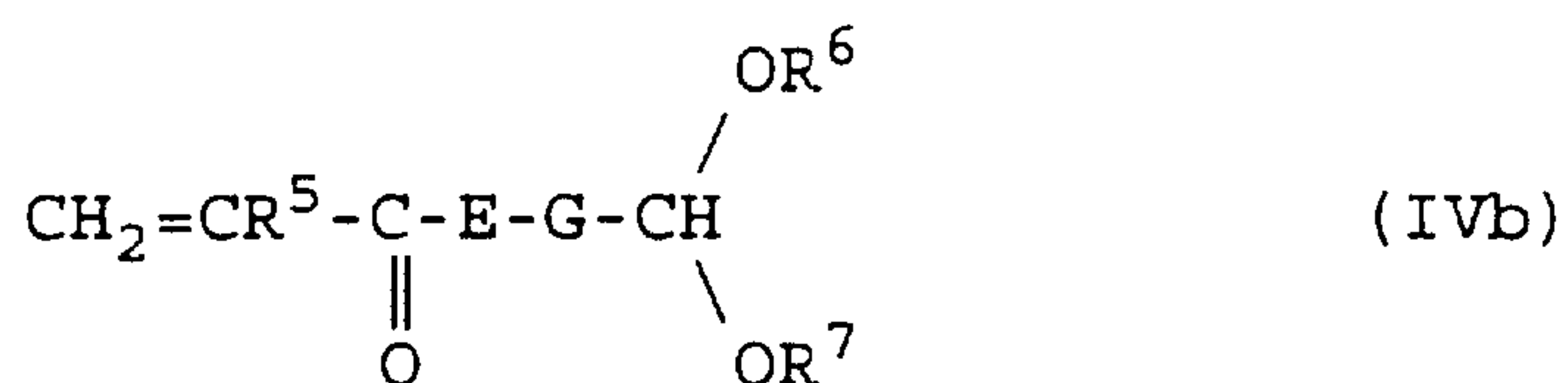
N-aminoéthyl éthylène urée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-méthacrylaminoéthyl éthylène urée, la N-acrylaminoéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxyacétoxyéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxy-acétaminoéthyl éthylène urée et la N-di(3-allyloxy-2-hydroxy-propyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-(2-acryloyl-oxy-éthyl)éthylène urée, la N-méthacrylamidométhyl urée, et les allyl alkyl éthylène urées.

Un monomère (a) particulièrement préféré est la N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-éthylène urée (1-(2-méthacryloyloxy éthyl)-imidazolin-2-one).

Quant aux monomères (b), ils peuvent être choisis parmi les aldéhydes tels que l'acroléine, la méthacroléine, le formyl styrol, le crotonaldéhyde et les aldéhydes de formule :



et les aldéhydes masqués de formule :



formules (IVa) et (IVb) dans lesquelles :

- R^5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R^6 et R^7 , identiques, représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, ou bien forment ensemble un groupe $-\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-(\text{CH}_2)_n-$ où $n = 0$ ou 1 et R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- E représente O, NH ou NR' ($\text{R}' = \text{alkyle en } \text{C}_1\text{-C}_4$) ;
- G représente un reste alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un reste

-CH-, où R^{10} représente un atome d'hydrogène ou un
 $\begin{array}{c} | \\ OR^{10} \end{array}$

reste alkyle en C_1-C_4 .

Les monomères (b) préférés peuvent être choisis
 5 parmi:

- les N-(2,2-dialcoxy 1-hydroxy éthyl)-(méth)acrylamides et les N-(1,2,2-trialcoxy éthyl)-(méth)acrylamides, le terme alcoxy signifiant alcoxy en C_1-C_4 , tels que
- 10 • le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl) acryl-
amide;
- le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-méth-
acrylamide;
- le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-acrylamide;
- 15 • le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-méthacrylamide;
- le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-acryl-
amide;
- le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-méth-
acrylamide;
- 20 • le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-acrylamide;
- le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-méthacrylamide;
- le 4-acrylamidobutyraldéhyde diméthyl ou di-
éthyl acétal;
- le méthacrylamidoacétaldéhyde diméthyl acétal;
- 25 - l'acrylate de diéthoxypropyle;
- le méthacrylate de diéthoxypropyle;
- l'acryloyloxopropyl-1,3-dioxolane;
- le méthacryloyloxopropyl-1,3-dioxolane; et
- le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl)méthacrylamide.

30 De préférence, les monomères (a) et (b) représentent de 0,5 à 10% en poids, en particulier de 1 à 5% en poids, de la composition de monomères respectivement A et B. Les monomères (a) et (b) peuvent être introduits de façon homogène avec les autres
 35 monomères ou dans des gradients de compositions qui permettent de conduire à des produits ayant des densités de fonctions différentes.

Les proportions des deux latex coréactifs selon la présente invention sont choisies telles que la proportion du polymère obtenu à partir des monomères A est comprise
5 entre 5 et 95% en poids, en particulier entre 25 et 75% en poids, par rapport au poids total des polymères obtenus à partir des monomères A et B, et la proportion du polymère obtenu à partir des monomères B est comprise entre 95 et 5% en poids, en particulier entre 75 et 25%
10 en poids, par rapport au poids total des polymères obtenus à partir des monomères A et B, les extraits secs de chacune des dispersions étant généralement compris entre 20 et 60% en poids.

Par ailleurs, la dimension des particules de
15 chacune des dispersions obtenues à partir des monomères A et B est notamment comprise entre 50 et 500 nm.

Les monomères autres que les monomères (a) et (b) des deux dispersions obtenues à partir des monomères A et B de l'invention ne sont pas critiques, dès
20 l'instant où les températures de transition vitreuse (Tg) des copolymères résultants ont été adaptées au domaine d'application visé. La combinaison de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant différentes températures de transition vitreuse permet ainsi de
25 régler la température de transition vitreuse de chacun des copolymères obtenus, c'est-à-dire par la combinaison de monomères conduisant à des Tg élevées avec des monomères conduisant à de basses Tg, ce qui est bien connu de l'homme du métier.

30 À titre d'exemples de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse Tg, on peut citer l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, l'acrylate de nonyle, le vinyl 2-éthyl hexanoate, etc.

35 À titre d'exemples de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une température de transition vitreuse élevée, on peut citer le méthacrylate

8a

de méthyle, l'acétate de vinyle, le styrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, etc.

Les deux latex selon l'invention sont préparés par polymérisation en émulsion dans les conditions bien
5 connues de l'homme du métier. Ainsi, la réaction est préférentiellement conduite sous atmosphère inerte en présence d'amorceurs radicalaires. Le système d'amorçage utilisé peut être un système Red-Ox tel que $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$, Na_2SO_3 , un système thermique tel que

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, les quantités utilisées étant comprises entre 0,2 et 1,0% en poids par rapport à la masse totale des monomères, préférentiellement entre 0,25 et 0,5% en poids.

La réaction de polymérisation en émulsion selon l'invention est menée à une température comprise entre 65 et 85°C et est fonction de la nature du système d'amorçage utilisé : 65-75°C pour les systèmes Red-Ox à base de peroxodisulfate et de métabisulfite, 70-85°C pour les systèmes thermiques à base de peroxodisulfate seul.

La préparation des dispersions selon l'invention est effectuée de préférence selon un procédé de type semi-continu, permettant de limiter les dérives de composition qui sont fonction des différences de réactivité des différents monomères. L'introduction des monomères sous forme d'une préémulsion avec une partie de l'eau et des tensio-actifs est ainsi généralement réalisée sur une période de temps de 3 heures 30 à 5 heures. Il est également utile, bien que non indispensable, d'effectuer un ensemencement de 1 à 15% des monomères. Les systèmes émulsifiants utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion selon l'invention sont choisis dans la gamme des émulsifiants possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée. Les systèmes préférés sont constitués par l'association d'un tensio-actif anionique, tel que le laurylsulfate de sodium, les nonylphénol sulfates éthoxylés en particulier à 20 - 25 moles d'oxyde d'éthylène, le benzène dodécylsulfonate et les alcools gras éthoxylés sulfates, et d'un tensio-actif non ionique, tel que les nonylphénols éthoxylés en particulier à 10 - 40 moles d'oxyde d'éthylène et les alcools gras éthoxylés.

La quantité totale d'émulsifiant est généralement comprise dans la gamme de 1 à 5% en poids et préférentiellement de 2 à 4% en poids par rapport aux monomères.

Les mélanges des dispersions obtenues à partir des monomères A et B selon l'invention sont réalisés à la température ambiante.

Les films issus des mélanges de latex selon l'invention ont été analysés tels qu'obtenus après séchage à la température ambiante, puis après un traitement thermique supplémentaire de 15 minutes à 160°C.

5 Les propriétés des films qui ont été évaluées sont la résistance aux solvants qui est déterminée par des mesures de pourcentages d'insolubles d'éprouvettes immergées dans l'acétone à température ambiante pendant 24h et du pourcentage d'acétone absorbé par ces mêmes éprouvettes,
10 appelé aussi "indice de gonflement", ainsi que les propriétés mécaniques du film au travers d'un test de traction (détermination de la contrainte et de l'allongement à la rupture).

Le degré de réticulation des films - qui gouverne
15 les bonnes propriétés applicatives de celui-ci - est caractérisé par un taux d'insolubles le plus élevé possible, un indice de gonflement le plus faible possible, ainsi qu'une contrainte et un allongement à la rupture les plus élevés possibles.

20 L'existence d'une réticulation à température ambiante du film lors de la coalescence est mise en évidence par un film issu de mélange conduisant à des propriétés supérieures à celles des latex de départ alors que l'existence d'une réticulation en température du film est
25 mise en évidence par la comparaison des propriétés avant et après traitement thermique.

Dans ces conditions, il a été observé que les mélanges de latex coréactifs selon l'invention conduisent à des films qui réticulent à température ambiante et
30 présentent donc des propriétés améliorées.

La bonne stabilité au stockage des mélanges de latex, autrement dit la possibilité de produire des systèmes monocomposants, est vérifiée par la détermination des propriétés d'un film obtenu à partir du mélange ayant subi
35 un stockage de 10 jours à 60°C et la comparaison de ces propriétés avec les propriétés du film issu du mélange fraîchement préparé. La stabilité des latex est également

vérifiée par un suivi des caractéristiques de base du latex, à savoir la taille des particules, la viscosité, etc...

Les propriétés des films issus des mélanges de l'invention avant et après traitement thermique pendant
5 15 minutes à 160°C sont égales quel que soit le traitement subi par les mélanges de latex (mélange frais ou ayant subi un traitement de 10 jours à 60°C), montrant la bonne stabilité au stockage des mélanges.

La présente invention porte également sur
10 l'utilisation du système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini ci-dessus, comme liant dans des compositions destinées à constituer un revêtement réticulable, tel qu'une peinture dans le domaine du bâtiment, un vernis ou un apprêt pour cuirs, un apprêt pour
15 textile, un vernis de protection pour bois, ou dans des compositions pour le couchage du papier ; comme liant et/ou agent d'imprégnation pour diverses matières textiles tissées ou non-tissées, papier, carton, nappes de fibres ; et comme adhésif, notamment dans l'industrie du bois.

20 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire. A l'Exemple 1, les quantités des ingrédients des formulations et des monomères sont exprimées
25 en parties de matières actives.

Exemple 1 : Synthèse d'un latex A et d'un latex B

Mode opératoire général

Dans un réacteur de 3 l, équipé d'une circulation d'eau chaude dans la double enveloppe, d'une agitation
30 centrale et d'un condenseur, on introduit un pied de cuve formulé comme suit :

12

- Eau 54,00 parties
- Alcool gras éthoxylé sulfate de sodium
à 32% dans l'eau 0,25
- 5 • Alcool gras éthoxylé
à 65% dans l'eau 0,05

On homogénéise et on porte à 75°C.

Lorsque la température du pied de cuve atteint 75°C, on coule, en l'espace de 4 heures, la préémulsion et la solution d'amorceur, formulées comme suit :

10 Préémulsion

- Eau 62,00 parties
- Alcool gras éthoxylé sulfate
de sodium à 32% dans l'eau 2,25 "
- 15 • Alcool gras éthoxylé
à 65% dans l'eau 0,45 "
- Monomères 100,00 "

Solution d'amorceur

- Eau 6,00 parties
- Persulfate de sodium 0,30 "

- 20 On laisse réagir une heure supplémentaire à 75°C.
On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre sur une toile de 100 µm.

Préparation des latex A et B

- 25 On a synthétisé les latex A et B à partir des monomères respectivement A et B tels qu'indiqués dans le Tableau 1, dans lequel sont également indiquées les caractéristiques des latex obtenus.

Tableau 1

	Monomères	A	B
5	• Acrylate d'éthyle	90	.. 98
	• 1-(2-méthacryloyloxyéthyl)-imidazolin-2-one en solution à 50% dans le méthacrylate de méthyle, vendu par la Société ELF ATOCHEM sous la marque de commerce NORSOCRYL 104	.. 10	
	• N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{OMe})_2$) en solution aqueuse à 50%		.. 2
10			
15	Latex	A	B
	Extrait sec (%)	45,3	43,8
	pH	1,6	3,2
	Diamètre (nm)	141	149

Exemple 2 : Réticulation et aptitude à la réticulation de films issus des latex A et B

Le degré de pré-réticulation d'un film obtenu à partir du latex A et d'un film obtenu à partir du latex B, par séchage à 23°C, 50% d'humidité relative, a été déterminé, sur des éprouvettes de 10 x 25 mm et d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, après immersion pendant 24 heures dans l'acétone à température ambiante (mesure de la résistance au solvant acétone) par une mesure des pourcentages d'acétone absorbée (indice de gonflement) et des taux d'insolubles. Les résultats (à chaque fois moyenne de 3 mesures) sont rapportés dans le Tableau 2.

De la même façon, on a déterminé le degré de post-réticulation thermique sur des films obtenus à partir des latex respectivement A et B, séchés comme précédemment, puis soumis à un traitement thermique pendant 15 minutes à 160°C. Les résultats sont également indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 2

	Film obtenu à partir du latex	A	B
	Indice de gonflement (23°C) (%)	10,9	∞
	Indice de gonflement (160°C) (%)	8,3	6,8
5	% Insolubles (23°C)	72,3	0
	% Insolubles (160°C)	90,5	95,1

Le film de latex A présente un certain degré de pré-réticulation et une légère aptitude à la post-réticulation thermique, alors que le film de latex B n'est
10 absolument pas pré-réticulé, mais présente une excellente aptitude à la réticulation thermique.

Exemple 3 : Mélanges de latex coréactifs

On a mélangé à température ambiante les latex A et B dans différentes proportions. Les caractéristiques des
15 films provenant de ces mélanges ont été examinées comme à l'Exemple 2 : après séchage à 23°C, 50% HR, puis après traitement thermique pendant 15 minutes à 160°C.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3, lequel reprend également, à des fins de comparaison, les
20 données du Tableau 2.

Tableau 3

Latex ou Mélange n.	Latex A (%)	Latex B (%)	Indice de gonflement (23°C) (%)	Indice de gonflement (160°C) (%)	% Insolubles (23°C)	% Insolubles (160°C)
1	100	0	10,9	8,3	72,3	90,5
2	75	25	8,8	6,4	85,3	91,1
3	50	50	10,3	5,6	86,0	92,9
4	25	75	11,6	7,0	86,3	92,9
5	0	0	∞	6,8	0	95,1

5

10

Les films obtenus à partir des mélanges des latex A et B présentent un degré de réticulation supérieur à celui des films obtenus à partir des latex de base A et B, traduisant l'existence d'une réticulation à température ambiante. Cette réticulation peut être augmentée par un traitement thermique.

Exemple 4 : Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du film issu du mélange N°3 sont comparées aux propriétés mécaniques des films obtenus à partir des latex A et B, à l'aide d'un test de traction réalisé selon la norme ISO 527. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4

15	Film obtenu à partir du latex	Allongement à la rupture (%) séchage 23°C	Contrainte à la rupture (MPa) séchage 23°C	Allonge-ment à la rupture (%) recuit 160°C	Contrainte à la rupture (MPa) recuit 160°C
	A	488	1,15	440	0,64
	B	1100	1,2	442	1,22
	Mélange N°3	400	2,85	416	2,63

20 La contrainte à la rupture du film obtenu à partir du mélange est bien supérieure à celle des latex de base, mettant en évidence une réaction de réticulation à basse température.

Exemple 5 : Stabilité au stockage

25 Le mélange N°3 est placé 10 jours à 60°C, puis refroidi à température ambiante. Un nouveau film est alors préparé comme précédemment par séchage du latex à 23°C. La résistance à l'acétone du film avant et après traitement

thermique est comparée à celle du film issu du mélange frais, les résultats étant présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5

5	Film	Indice de gonflement (23°C) (%)	Indice de gonflement (160°C) (%)	% insolubles (23°C)	% insolubles (160°C)
	Mélange N°3	10,3	5,6	86,0	92,9
	Mélange N°3 (10j 60°C)	7,4	5,9	90,2	93,0

Les propriétés du film après vieillissement accéléré du latex pendant 10 jours à 60°C sont sensiblement
10 équivalentes à celle du film obtenu sur le latex frais.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Système monocomposant à base d'un mélange de latex coréactifs, conduisant à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique, ledit système étant constitué par le mélange de deux dispersions de particules, obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B, au moins un monomère (a) à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel $\text{-N}-\underset{\text{X}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$, X représentant O ou S, entrant dans la composition de monomères A et au moins un monomère (b) à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde ou aldéhyde masqué choisi parmi les groupements acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane, entrant dans la composition de monomères B.

2. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le monomère (a) est choisi parmi ceux représentés par les formules (I) à (III) ci-après:





dans lesquelles:

- X représente O ou S;
- R^1 est un groupement à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire;
- R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; et
- A est une chaîne alkylène à 2 ou 3 atomes de carbone non substituée ou substituée par un groupe alkyle inférieur, hydroxy ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et optionnellement interrompue par un groupe carbonyle.

3. Système selon la revendication 2, caractérisé par le fait que R^1 est choisi parmi les groupes:

- $\text{CH}_2=\text{CH}-$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$
- $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$
- $\text{R}^3\text{-A}^1\text{-Alk-}$

où:

- R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe 3-alkoxy-2-hydroxypropyle, vinyle, méthacryloyle, acryloyle ou méthacryloyloxyacéto;

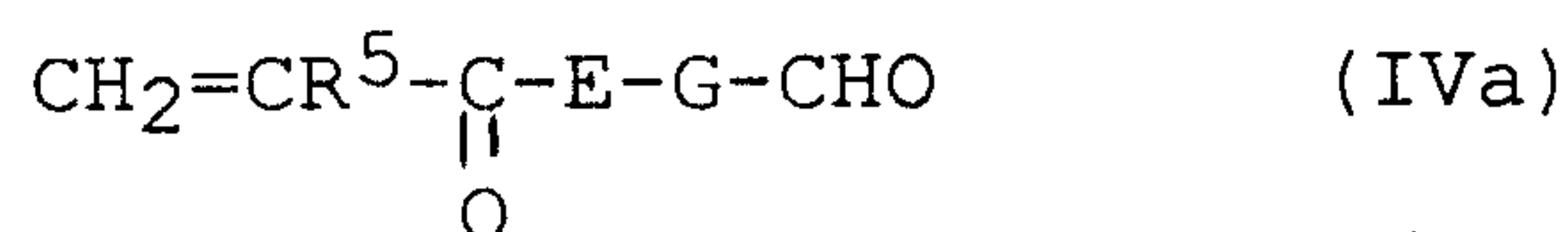
- A^1 représente O, NH ou NR^4 , R^4 représentant un groupe 3-allyloxy-2-hydroxypropyle lorsque R^3 représente un groupe 3-allyloxy-2-hydroxypropyle;
- Alk représente un chaîne alkylène en C_2-C_8 ; et
- 2-(β -carboxyacrylamido)éthyle.

4. Système selon la revendication 2 ou 3, caractérisé par le fait que le monomère (a) est choisi dans le groupe constitué par la N-(2-méthacryloyloxyéthyl)éthylène urée, la N-(2-acryloyloxyéthyl)éthylène urée, la N-(méthacrylamidométhylène)-éthylène urée, la N-(acrylamidométhylène)-éthylène urée, la N-(β -méthacrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-(β -acrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-vinyl-éthylène urée, la N-vinyloxyéthyl-éthylène urée, la N-[β -méthacryloyloxyacétamido)-éthyl]-N,N'-éthylène urée, la N-[β -acryloyloxyacétamido)-éthyl]-éthylène urée, la 1-[2-[[2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propyl]amino]éthyl]-2-imidazolidone, la N-méthacrylamidométhyl urée, la N-méthacryloyl urée, le N-(3-[1,3-diazacyclohexan-2-one]-propyl)méthacrylamide, la N-hydroxyéthyléthylène urée, la N-aminoéthyl éthylène urée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-méthacrylaminoéthyl éthylène urée, la N-acrylaminoéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxyacétoxyéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxy-acétaminoéthyl éthylène urée et la N-di(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-(2-acryloyloxyéthyl)éthylène urée, la N-(2-méthacrylamidométhyl urée, et les allyl alkyl éthylène urées.

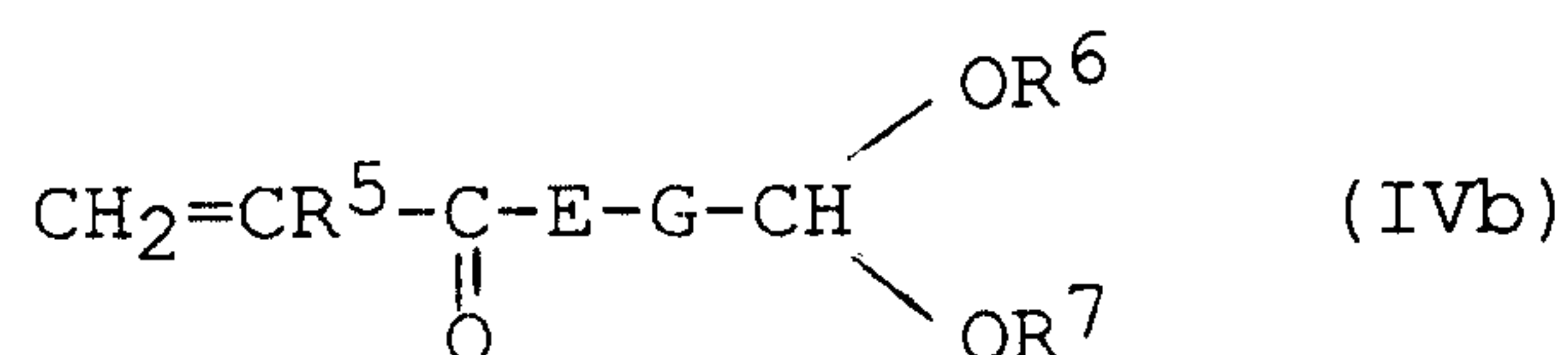
5. Système selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le monomère (a) est la N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-éthylène urée (1-(2-méthacryloyloxyéthyl)-imidazolin-2-one).

6. Système selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le monomère (b) est un

aldéhyde choisi dans le groupement constitué par l'acroléine, la méthacroléine, le formyl styrol, le crotonaldéhyde, les aldéhydes de formule:



et les aldéhydes masqués de formule:



formules (IVa) et (IVb) dans lesquelles:

- R^5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
- R^6 et R^7 , identiques, représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, ou bien forment ensemble un groupe $-\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-(\text{CH}_2)_n-$ où $n = 0$ ou 1 et R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;
- E représente O, NH ou NR' , R' représentant un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; et
- G représente un reste alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un reste $-\underset{\text{OR}^{10}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$, où R^{10} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

7. Système selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le monomère (b) est choisi dans le groupe constitué par les N-(2,2-dialcoxy 1-hydroxy éthyl)-(méth)-acrylamides et les N-(1,2,2-trialcoxy éthyl)-(méth)-acrylamides, le terme alcoxy signifiant alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$; le 4-acrylamidobutyraldéhyde diméthyl ou diéthyl acétal, le méthacrylamidoacétaldéhyde diméthyl acétal, l'acrylate de diéthoxypropyle, le méthacrylate de diéthoxypropyle, l'acryloyloxopropyl-1,3-dioxolane, le

méthacryloyloxypropyl-1,3-dioxolane, et le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl)méthacrylamide.

8. Système selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le monomère (b) est choisi dans le groupe constitué par le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide, le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-méthacrylamide, le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-acrylamide, le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-méthacrylamide, le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-méthacrylamide, le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-acrylamide et le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-méthacrylamide.

9. Système selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les monomères (a) et (b) représentent de 0,5 à 10% en poids de la composition de monomères respectivement A et B.

10. Système selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les proportions des deux latex coréactifs sont choisies telles que la proportion du polymère obtenu à partir des monomères A est comprise entre 5 et 95% en poids, par rapport au poids total des polymères obtenus à partir des monomères A et B, et la proportion du polymère obtenu à partir des monomères B est comprise entre 95 et 5% en poids, par rapport au poids total des polymères obtenus à partir des monomères A et B, les extraits secs de chacune des dispersions étant compris entre 20 et 60% en poids.

11. Système selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la dimension des particules de chacune des dispersion obtenues à partir des monomères A et B est comprise entre 50 et 500 nm.

12. Système selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les monomères autres que les

monomères (a) et (b) des deux dispersions obtenues à partir des monomères A et B sont choisis pour que les températures de transition vitreuse des copolymères résultants soient adaptées au domaine d'application visé, par la combinaison de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une température de transition vitreuse élevée avec des monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse température de transition vitreuse.

13. Système selon la revendication 12, caractérisé par le fait que les monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse température de transition vitreuse sont choisis dans le groupe constitué par l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, l'acrylate de nonyle et le vinyl 2-éthyl hexanoate.

14. Système selon la revendication 12 ou 13, caractérisé par le fait que les monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une température de transition vitreuse élevée sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, le styrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acrylamide.

15. Utilisation d'un système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, comme liant dans des compositions destinées à constituer un revêtement réticulable, ou dans des compositions pour le couchage du papier, comme liant ou agent d'imprégnation pour des matières textiles tissées ou non-tissées, papier, carton, nappes de fibres, ou comme adhésif.

16. Utilisation d'un système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini à l'une des

revendications 1 à 14, comme liant dans une peinture dans le domaine du bâtiment, un vernis ou un apprêt pour cuirs, un apprêt pour textile ou un vernis de protection pour bois.

17. Utilisation d'un système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, comme adhésif dans l'industrie du bois.

