

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.10.90.

③0 Priorité : 26.10.89 GB 8924124.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.05.91 Bulletin 91/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite: IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES PLC. — GB.

⑦2 Inventeur(s) : Taylor Philip Louis, Gosling Julian John,
Bromley Charles William Alfred et Nicks Peter Francis.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rinuy Santarelli.

⑤4 Composition auto-oxydable de revêtement, à base d'eau.

⑤7 L'invention concerne une composition de revêtement à
base d'eau, auto-oxydable et séchant à l'air, convenant
pour l'application aux températures ambiantes.

Cette composition comprend de l'eau, une quantité mini-
male d'un cosolvant organique et un copolymère filmogène
d'acide carboxylique partiellement estérifié au moins parti-
ellement neutralisé par des cations monovalents, copoly-
mère contenant des groupes 3-allyloxy-2-hydroxypropyle
ajoutés ou certains analogues obtenus par addition d'éther
d'allylglycidyle ou de certains de ses analogues à des grou-
pes acide carboxylique, dans un squelette copolymérique
pouvant être dérivé d'un prépolymère ayant une moyenne
pondérale du poids moléculaire inférieure à 30 000.

Application: production d'une peinture, d'un vernis, d'une
teinture à bois ou d'un agent de conservation du bois ren-
fermant ladite composition de revêtement.

FR 2 653 777 - A1



La présente invention a pour objet une composition auto-oxydable de revêtement, à base d'eau, séchant à l'air, notamment une composition de revêtement brillante (y compris semi-brillante) convenant pour
5 l'application aux températures ambiantes, qui comprend de l'eau, une faible quantité d'un cosolvant organique miscible à l'eau, un siccatif qui favorise l'auto-oxydation et au moins un copolymère filmogène d'un acide carboxylique partiellement estérifié, partiellement neutralisé. La
10 présente invention concerne également une composition de revêtement de ce type qui comprend en outre des particules dispersées d'une matière polymérique organique insoluble dans l'eau. De plus, la présente invention a pour objet un copolymère filmogène d'un acide carboxylique partiellement
15 estérifié, facultativement neutralisé, qui convient pour l'utilisation dans ces compositions de revêtement lorsqu'il est convenablement neutralisé. Les compositions à base d'eau sont plus sûres pour l'environnement que celles totalement à base de solvants organiques.

20 La composition de revêtement séchant à l'air est généralement une peinture, un vernis, une teinture pour bois ou un agent de conservation du bois d'oeuvre applicable au pinceau, au rouleau, au tampon ou par pulvérisation à des surfaces architecturales, des installations
25 ou des objets d'ameublement, c'est-à-dire des

surfaces présentes habituellement dans des bâtiments ou sur des meubles. Une bonne peinture ou un bon vernis destiné à être utilisé sur ces surfaces doit présenter un bon recouvrement aux températures ambiantes, ce qui signifie
5 que, lorsqu'on applique l'une après l'autre à un substrat des bandes de peinture adjacentes et se chevauchant et qu'on les laisse sécher, il doit être difficile pour un observateur fortuit de détecter une limite entre des bandes contiguës adjacentes de peinture sèche, même lorsqu'une
10 bande a été appliquée plusieurs minutes après l'autre. Les meilleures peintures présentent un bon recouvrement même lorsque les applications de bandes contiguës adjacentes sont séparées par un temps pouvant atteindre 5 minutes. Cela est également vrai pour les vernis.

15 Jusqu'à présent, l'aptitude au recouvrement des peintures décoratives à base d'eau était inférieure à celle des peintures à base de solvants organiques, notamment des peintures à base de solvants comprenant une résine alkyd et du white spirit. Cette infériorité est particulièrement
20 notable avec les peintures brillantes ou semi-brillantes, c'est-à-dire des peintures qui sèchent en produisant un revêtement ayant un brillant spéculaire à un angle de 60° d'au moins 30 % (ou d'au moins 65 % pour une peinture fortement brillante), le brillant spéculaire à 60° étant
25 mesuré conformément à l'essai ASTM D523 en utilisant de la lumière réfléchie à un angle de 60° par rapport à la perpendiculaire à la surface de la peinture. Il a été proposé des peintures brillantes à base d'eau, séchant à l'air, qui comprennent de l'eau et une dispersion col-
30 loïdale aqueuse d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau (y compris des copolymères) tel que, par exemple, un polymère ou copolymère d'un acrylate d'alkyle (y compris un méthacrylate). Lorsque ces peintures sèchent sur une
35 surface, les particules de polymère commencent à présenter une coalescence pour former un film homogène de particules

fusionnées qui revêt la surface mais qui sèche si rapidement que les particules de polymère filmogène commencent à présenter trop rapidement une coalescence. Cela signifie que, dans la pratique, il n'existe pas toujours un temps
5 suffisant pour le recouvrement d'une bande de peinture avec une bande contiguë adjacente appliquée ultérieurement. L'impossibilité de recouvrement crée dans un revêtement des limites inesthétiques nettement visibles et, notamment, dans un revêtement du type qui sèche pour produire un fini
10 brillant ou semi-brillant.

Des tentatives ont été effectuées pour améliorer l'aptitude au recouvrement en diminuant la vitesse à laquelle sèche la peinture à base d'eau. Cela a été effectué en ajoutant à l'eau un solvant à haut point
15 d'ébullition. Une certaine amélioration a été obtenue, mais l'aptitude au recouvrement était encore trop faible, donnant des résultats bien inférieurs à ceux pouvant être obtenus avec une peinture à base d'un solvant organique. En outre, le ralentissement du séchage est en lui-même
20 indésirable car il convient que les revêtements humides sèchent aussi rapidement que possible. Habituellement, un revêtement humide doit devenir sec au toucher au bout de 10 (de préférence au bout de 6) heures aux températures ambiantes et doit devenir suffisamment sec pour recevoir un
25 nouveau revêtement habituellement au bout de 48 (de préférence au bout de 16) heures depuis l'application.

Les brevets britanniques GB 1 476 584 et GB 2 053 934A décrivent des compositions de revêtement auto-oxydables à base d'eau, séchant à l'air, qui contiennent
30 comme liant un copolymère neutralisé, par exemple d'acide acrylique avec un acrylate et/ou méthacrylate d'alkyle, ainsi qu'un comonomère qui est un produit de condensation d'ester de glycidyle ou d'hydroxyalkyle d'acide acrylique avec un acide gras insaturé à chaîne
35 longue, tel que l'acide gras de l'huile de lin. L'insatura-

tion dans la portion du produit de condensation constituée par l'ester acrylique permet la copolymérisation du produit de condensation avec les comonomères acide acrylique et acrylate ou méthacrylate d'alkyle, tandis que la portion du
5 produit de condensation dérivée de l'acide gras à chaîne longue confère une auto-oxydabilité au liant copolymérique. Malheureusement, cette portion dérivée d'un acide gras à chaîne longue est extrêmement hydrophobe et, ainsi, une forte concentration d'ions neutralisants est requise pour
10 rendre le copolymère soluble dans l'eau, et, en résultat, les peintures sèches sont trop aisément altérées par l'eau.

De préférence, les compositions de revêtement doivent présenter également une bonne résistance à la décoloration (plus précisément au jaunissement) avec l'âge.

15 Un objectif de la présente invention consiste à proposer une composition de revêtement auto-oxydable à base d'eau, séchant à l'air, convenant pour l'application aux températures ambiantes, qui présente un bon recouvrement tout en séchant rapidement à l'air, ainsi qu'une résistance
20 adéquate à l'altération par l'eau. Un perfectionnement de la présente invention propose une composition de revêtement présentant une résistance améliorée à la décoloration par vieillissement. Un autre perfectionnement de la présente invention propose une composition de revêtement présentant
25 un brillant amélioré. Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer un copolymère filmogène d'un acide carboxylique partiellement estérifié qui convient pour l'utilisation dans les compositions de revêtement de la présente invention, lorsqu'il est convenablement
30 neutralisé.

Un autre perfectionnement de la présente invention consiste en la découverte que la viscosité dynamique en solution, telle qu'elle est mesurée dans le 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) par un rhéomètre oscillant à
35 plaques parallèles, peut être utilisée pour choisir

certains copolymères filmogènes d'acides carboxyliques partiellement estérifiés spécifiés, qui permettent d'atteindre les objectifs précités. Le MHP répond à la formule



En conséquence, la présente invention propose une composition de revêtement auto-oxydable à base d'eau, séchant à l'air, convenant pour l'application aux températures ambiantes, qui comprend de l'eau, une faible quantité d'un cosolvant organique miscible à l'eau, un siccatif qui favorise l'auto-oxydation et un copolymère filmogène d'un acide carboxylique partiellement estérifié, qui est au moins partiellement neutralisé par des cations monovalents, dans laquelle

- a) le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié comprend
- (i) une portion constituant le squelette, pouvant être obtenue à partir d'un prépolymère, prépolymère qui possède une moyenne pondérale du poids moléculaire inférieure à 30 000 et qui peut être obtenu à son tour par copolymérisation d'un monomère non acide copolymérisable avec un monomère acide monocarboxylique insaturé et/ou de l'acide itaconique, monomère acide qui, lorsqu'il est copolymérisé, fournit des groupes acide carboxylique au prépolymère, et
 - (ii) 15 à 38 % en poids (sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, avant neutralisation) de groupements 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou de leurs analogues 2-alkylallyle et/ou butyle (c'est-à-dire $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}=\text{CH}_2$,

où R représente H ou un groupe alkyle en C₁ à C₈, de préférence H ou un groupe méthyle), au moyen desquels certains, mais non la totalité, des groupes acide carboxylique de la portion
5 constituant le squelette sont estérifiés, ce qui provoque une estérification partielle du copolymère pris dans sa totalité.

b) l'indice d'acide du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, avant neutralisation,
10 est compris dans l'intervalle de 25 à 60 mg de KOH/g de copolymère partiellement estérifié non neutralisé et, de préférence

c) la nature du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est choisie de manière qu'avant
15 neutralisation et lors de la mesure à 60°C dans une solution comprenant 90 % en poids de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé et 10 % en poids de 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) au moyen d'un rhéomètre oscillant à plaques parallèles, le copolymère
20 possède une Viscosité Dynamique en Solution de 1 à 500 Pa.s. Le copolymère neutralisé peut être considéré comme un sel.

La présente invention propose également un copolymère filmogène d'acide carboxylique partiellement
25 estérifié, dans lequel

a) le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié comprend

(i) une portion constituant le squelette, pouvant être obtenue à partir d'un prépolymère, prépolymère qui possède une moyenne pondérale
30 du poids moléculaire inférieure à 30 000 et qui peut être obtenue à son tour par copolymérisation d'un monomère non acide copolymérisable avec un monomère acide monocarboxylique
35 insaturé et/ou l'acide itaconique, monomère

acide qui fournit des groupes acide carboxylique au prépolymère, et

(ii) 15 à 38 % en poids (sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié) de groupements 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou de leurs analogues 2-alkylallyle et/ou butyle, au moyen desquels certains, mais non la totalité, des groupes acide carboxylique du prépolymère sont estérifiés, ce qui engendre le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, et

b) l'indice d'acide du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est compris dans l'intervalle de 25 à 60 mg de KOH/g de copolymère partiellement estérifié, et, de préférence,

c) la nature du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est choisie de manière que, lors de la mesure à 60°C dans une solution comprenant 90 % en poids de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé et 10 % en poids de 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) au moyen d'un rhéomètre oscillant à plaques parallèles, le copolymère possède une Viscosité Dynamique en Solution de 1 à 500 Pa.s. Lors de son utilisation dans une composition de revêtement conforme à la présente invention, le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié doit être au moins partiellement neutralisé par des cations monovalents.

Un bon recouvrement nécessite que le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié neutralisé soit dissous dans le constituant aqueux de la composition de revêtement, par opposition à sa simple présence sous forme d'une dispersion de particules solides. Cependant, le copolymère neutralisé de la présente invention forme une solution micellaire plutôt qu'une solution parfaite, comme

le prouve le fait que les solutions ne sont habituellement pas totalement transparentes. Elles diffusent plutôt la lumière dans une faible mesure et peuvent apparaître troubles en l'absence d'un cosolvant organique. Dans la pratique, la nature du copolymère partiellement estérifié est choisie généralement de sorte que, lorsque le copolymère est totalement neutralisé par des cations sodium, il soit soluble au moins dans la mesure où une solution comprenant 25 % en poids de groupements anioniques dérivés du copolymère et 75 % en poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) (le pourcentage étant basé sur la somme des poids du groupement anionique, de l'eau et du MHP) doit apparaître limpide à l'oeil nu après un repos de la solution pendant 48 heures à 20°C. De préférence, le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, lorsqu'il est totalement neutralisé, doit être soluble dans la mesure où la solution comprenant 25 % en poids des groupements anioniques et 75 % en poids d'un mélange dans le rapport 4:1 (en poids) d'eau et de MHP doit présenter, après un repos de 48 heures à 20°C, une lecture de turbidité au néphélomètre inférieure à 80 unités de turbidité au néphélomètre (UTN), la mesure étant effectuée par la Technique d'Evaluation de Limpidité décrite ci-après. Pour parvenir à de hauts degrés de dissolution, il est préféré qu'une quantité suffisante d'un cation monovalent soit présente pour neutraliser au moins 75 % (de préférence au moins 90 %) des groupes acide carboxylique restants. Habituellement, le copolymère est totalement neutralisé. Des cations de métaux du Groupe 1 sont préférés, notamment des cations lithium, sodium ou potassium. Un excès de cations peut être présent si une composition alcaline est requise ; cependant, la décoloration est réduite au minimum si le pH est compris dans l'intervalle de 6,5 à 8,0.

Il est également important que le copolymère

neutralisé forme une solution stable. Il a été trouvé que, si l'indice d'acide du copolymère d'acide carboxylique avant neutralisation tombe au-dessous de 25 mg de KOH/g de copolymère non neutralisé, le copolymère neutralisé
5 précipite alors lentement en un temps de plusieurs jours.

Un bon recouvrement associé à de courts temps de séchage nécessite le choix de copolymères partiellement estérifiés présentant un équilibre particulier de propriétés macromoléculaires et, en particulier, la moyenne
10 pondérale du poids moléculaire (M_p) du prépolymère duquel peut être dérivée la portion constituant le squelette doit être inférieure à 30 000 et, de préférence, inférieure à 15 000 mais de préférence supérieure à 3000. Il est également préféré que la distribution des poids moléculai-
15 res du prépolymère soit choisie de manière que le rapport M_p/M_n (dans lequel M_n représente la moyenne numérique du poids moléculaire) soit compris dans l'intervalle de 2 à 4. Un poids moléculaire et une distribution des poids moléculaires convenables sont obtenus au mieux par
20 l'utilisation d'une concentration appropriée d'un initiateur de copolymérisation ayant une demi-vie relativement courte (mesurée à 125°C) lors de la copolymérisation des monomères acides et non acides pour la production de la portion constituant le squelette. La demi-vie doit être
25 inférieure à 8 minutes, de préférence inférieure à 4 minutes mais supérieure à 0,1 minute. Des initiateurs convenables comprennent le peroxyde de dibenzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle et l'azobis-isobutyronitrile qui possèdent respectivement des demi-vies
30 de 2,9, 1,7 et 0,76 minutes à 125°C. Les concentrations d'initiateurs appropriées pour l'obtention d'un poids moléculaire particulièrement apprécié du prépolymère varient suivant la demi-vie et le poids moléculaire de l'initiateur, ainsi que tout effet de transfert de chaîne
35 du solvant de copolymérisation. En conséquence, elles sont

déterminées au mieux par expérimentation. Cependant, la concentration appropriée d'un initiateur éventuel, de demi-vie et de poids moléculaire connus, est approximativement en rapport avec la concentration appropriée d'un initiateur usuel par l'équation suivante :

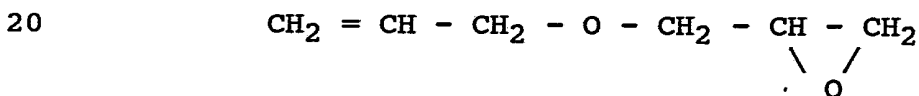
$$I_a = \frac{M_s \times t_{1/2s}}{M_a \times t_{1/2a}} I_s$$

dans laquelle I_s et I_a représentent respectivement les concentrations appropriées de l'initiateur usuel et de l'initiateur éventuel, M_s et M_a représentent respectivement les poids moléculaires de l'initiateur usuel et de l'initiateur éventuel et $t_{1/2s}$ et $t_{1/2a}$ représentent respectivement les demi-vies de l'initiateur usuel et de l'initiateur éventuel.

En conséquence, en introduisant dans l'équation précitée la concentration du peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle utilisé dans les Exemples 1 à 6 suivants, conjointement avec sa demi-vie (1,7 s) et son poids moléculaire (258), il est possible d'obtenir une bonne indication de la concentration appropriée d'un initiateur éventuel.

La moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié (avant neutralisation) est de préférence comprise dans l'intervalle de 10 000 à 100 000, lorsqu'elle est déterminée par le procédé décrit ci-après. Il est possible que deux ou plus de deux des copolymères partiellement estérifiés présentent une réticulation conjointe. L'intervalle préféré des moyennes pondérales des poids moléculaires va de 15 000 à 75 000. La nature véritable de l'équilibre des propriétés macromoléculaires n'est pas totalement élucidée, mais il a été trouvé que les Viscosités Dynamiques en Solution de copolymères partiellement estérifiés

non neutralisés, dans le 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP), lorsqu'elles sont mesurées au moyen d'un rhéomètre oscillant à plaques parallèles, permettent d'identifier de manière fiable les copolymères partiellement estérifiés qui conviennent. Le MHP peut être obtenu auprès de Dow Chemical Company sous le nom commercial "Dowanol" PM. Le "Dowanol" PM peut contenir comme impuretés jusqu'à 1 % en poids de 1-hydroxy-2-méthoxypropane et jusqu'à 5 % en poids d'eau d'absorption hygroscopique. Ces impuretés n'ont aucun effet important et il est considéré qu'elles sont absentes lors du calcul des quantités de MHP utilisées. Si la viscosité de la solution excède 500 Pa.s, le recouvrement devient médiocre et, si elle tombe à une valeur inférieure à 1 Pa.s, le revêtement présente des coulures désagréables lors de son application à une surface verticale. L'intervalle avantageux de ces viscosités va de 10 à 300 Pa.s et, de préférence, cette viscosité n'excède pas 230 Pa.s. Le copolymère est partiellement estérifié par condensation d'éther d'allylglycidyle, qui répond à la formule



ou d'un de ses analogues alkylallylique et/ou butylique avec une certaine quantité des groupes acide carboxylique par ouverture du cycle oxiranne pour produire un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, de la manière suivante :

Seuls certains des groupes acides réagissent avec les groupes allyle, avec pour résultat la persistance de certains groupes acide qui confèrent au copolymère partiellement estérifié son indice d'acide et qui sont disponibles pour une neutralisation par les cations. Il a été trouvé que, (sous réserve que des siccatifs convenables tels que divers composés de cobalt soient présents), les groupes 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou leurs analogues permettent au copolymère de subir une auto-oxydation lors du séchage à l'air du revêtement, sans que cela crée un besoin de grandes quantités de groupes hydrophiles pour rendre le copolymère soluble dans l'eau. L'auto-oxydation est activée par la présence d'un groupe méthylène flanqué par une double liaison carbone-carbone terminale et une liaison éther. L'auto-oxydation est également activée par des siccatifs tels que l'octoate, le naphténate ou l'acétate de cobalt. L'auto-oxydation permet une réticulation des macromolécules du copolymère les unes avec les autres. Une réticulation est nécessaire pour une résistance à l'eau de longue durée, qui est médiocre si la quantité du groupement 3-allyloxy ou 3-allyloxy-2-hydroxypropyle réticulable, ou de son analogue, est inférieure à 15 % en poids, sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié avant neutralisation. On parvient à une résistance optimale à l'eau de longue durée lorsque la quantité de ces groupements est comprise dans l'intervalle de 20 à 38 (de préférence de 20 à 32) % en

poids, sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié avant neutralisation.

Après estérification partielle par les groupes 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou leurs analogues, le
5 copolymère partiellement estérifié doit posséder une quantité de groupes acide carboxylique restants suffisante pour lui conférer un indice d'acide de 25 à 60 (de préférence de 30 à 55) mg de KOH/g de copolymère partiellement estérifié non neutralisé. Un trop faible indice
10 d'acide ne permet pas au copolymère de présenter l'aptitude à être rendu soluble par neutralisation et un indice trop élevé supprime la résistance à l'eau des revêtements secs.

Le prépolymère peut de préférence être obtenu par copolymérisation d'un monomère acide carboxylique, tel
15 que l'acide acrylique, méthacrylique ou crotonique. La plupart des composés dicarboxyliques (par exemple l'acide fumarique ou l'anhydride maléique) ne permettent pas la formation de compositions de revêtement présentant l'hydrosolubilité requise ; cependant, il s'est révélé
20 possible d'utiliser l'acide itaconique. Les monomères acide monocarboxylique copolymérisés représentent avantageusement 20 à 50 moles % (de préférence 20 à 40 moles %) du prépolymère, ce qui, dans le cas de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, correspond à environ 20 à 50 % en
25 poids du prépolymère avant estérification partielle. Des monomères acide itaconique copolymérisés représentent similairement 10 à 25 moles % du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié.

Les monomères non acides copolymérisés du
30 prépolymère sont de préférence dérivés principalement de monomères insaturés hydrophobes qui possèdent des solubilités inférieures à 6 % en poids dans l'eau pure. De préférence, les monomères non acides hydrophobes sont du type utilisé classiquement dans la production de résines
35 destinées à l'industrie des peintures. Le prépolymère peut

comprendre juste un tel monomère non acide, tel que l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle mais, en général, il s'est révélé plus aisé d'obtenir un meilleur équilibre de propriétés lors de l'utilisation d'une association d'au moins deux monomères non acides, dont l'un donne un homopolymère à température de transition vitreuse (Tg) élevée, par exemple ayant une Tg supérieure à 30°C, et l'autre donne un homopolymère à Tg basse, par exemple ayant une Tg inférieure à -10°C. Il faut choisir des monomères qui présentent une copolymérisation à des vitesses similaires. La température Tg est prise, calculée ou mesurée suivant les modes opératoires décrits ci-après. Des exemples de monomères non acides qui donnent des homopolymères de Tg élevée comprennent le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le styrène. Des exemples de monomères non acides qui donnent des homopolymères de Tg basse comprennent l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle et la matière disponible dans le commerce auprès de la Shell Chemical Company sous le nom commercial "Vinyl Versatate" qui est considérée comme étant l'ester vinylique d'un mélange d'acides à chaîne ramifiée, acides qui contiennent approximativement 10 atomes de carbone. L'acrylate de 2-éthylhexyle présente l'avantage d'être moins malodorant s'il est présent à l'état de traces résiduelles dans la composition finale de revêtement.

Le prépolymère comprend avantageusement 0 à 55 (de préférence au moins 15) moles % du monomère non acide copolymérisé du type à Tg élevée et 10 ou de préférence 20 à 70 % en poids du monomère non acide du type à Tg basse. Une trop forte quantité du monomère copolymérisé du type à Tg élevée ou une trop faible quantité du type à Tg basse conduit à un plus médiocre recouvrement, tandis qu'une trop forte quantité du type à Tg basse accroît le temps requis pour parvenir à un revêtement sec au toucher. Le copolymère

partiellement estérifié proprement dit, avant neutralisation, doit avoir de préférence une Tg de -10°C à 15°C. La Tg théorique (c'est-à-dire la Tg calculée par l'équation de Fox) du prépolymère doit de préférence être beaucoup plus élevée que celle qui serait habituellement observée dans des copolymères choisis pour l'utilisation comme liants dans des peintures destinées à être appliquées aux températures ambiantes. Par exemple, la Tg théorique est généralement au moins égale à 70°C et de préférence comprise dans l'intervalle de 90 à 130°C. Il convient de signaler que, en raison de la présence de groupements acide carboxylique dans le copolymère, la Tg théorique diffère quelque peu d'une Tg observée, mais la Tg théorique s'est révélée néanmoins être utile dans l'identification de prépolymères convenables pour la présente invention.

Le prépolymère peut comprendre jusqu'à 10 moles % (de préférence jusqu'à 5 moles %) de monomères non acides hydrophiles, notamment s'il est nécessaire d'ajuster la solubilité du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, neutralisé, final. Des exemples de monomères non acides hydrophiles utiles comprennent l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylamide, le méthacrylamide et des méthacrylates d'alkoxy (habituellement d'alkoxy en C₁ à C₄)-polyéthylèneglycol de différents poids moléculaires. De préférence, les monomères non acides hydrophiles ne doivent pas être présents en des quantités qui provoquent une solubilité notable dans l'eau déminéralisée du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé. Plus précisément, le copolymère partiellement estérifié non neutralisé doit toujours être insoluble dans la mesure où une solution comprenant 10 % en poids de copolymère partiellement estérifié non neutralisé et 90 % en poids d'eau, après un repos de 48 heures à 20°C, présente une lecture de turbidité au néphélomètre d'au moins 80 UTN. De préférence, le copolymère doit rester en

permanence pratiquement insoluble à 20°C, tandis qu'il est encore à l'état non neutralisé.

Le cosolvant organique facilite la dissolution du copolymère partiellement estérifié neutralisé et
5 facilite l'ajustement de la viscosité de la composition de revêtement lors de son séchage à l'air, ce qui permet une meilleure application, y compris un meilleur recouvrement. Le cosolvant peut également améliorer le brillant. La composition de revêtement doit contenir une quantité
10 efficace de cosolvant, ce qui signifie une quantité aussi faible que possible. Habituellement, au moins 2 % en poids (sur la base du poids d'eau et de cosolvant) de cosolvant organique sont nécessaires. Les améliorations deviennent moins intéressantes avec des quantités de cosolvant au-delà
15 de 25 % en poids. L'intervalle préféré de concentrations en cosolvant va de 5 à 15 % en poids.

Le cosolvant organique doit être un liquide miscible à l'eau qui plastifie le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié et/ou accroît d'une
20 autre manière sa solubilité dans l'eau lors de la neutralisation. Le cosolvant possède de préférence un point d'ébullition de 75 à 200°C sous une pression absolue de 0,1 MPa. Un cosolvant idéal doit également être inodore et non toxique et il doit avoir un haut point d'éclair (de
25 préférence au moins égal à 30°C). Il est utile de choisir des cosolvants qui peuvent jouer le rôle d'agent de transfert de chaîne au cours de la copolymérisation des comonomères acides et non acides. Des exemples de cosolvants utiles comprennent des alcools, des glycols, des
30 ester-alcools, des éther-alcools et les esters d'éther-alcools, par exemple : le n-butanol, le 2-pentanol, l'éthylène- ou le propylèneglycol, l'alcool benzylique, le monoisobutyrate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol, les éthers mono-propylique, -butylique et
35 -hexylique d'éthylèneglycol, les éthers mono-

méthyllique, -éthyllique, -propyllique et -butyllique de propylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, l'éther méthyllique de dipropylèneglycol, l'éther éthyllique de diéthylèneglycol, l'éther monométhyllique d'éthylène-
5 glycol et, de préférence, l'éther monométhyllique de propylèneglycol (c'est-à-dire le 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP)).

Les compositions de revêtement possèdent habituellement une teneur totale en substances non
10 volatiles de 10 à 70 % en poids de la composition. La teneur en substances non volatiles est déterminée suivant le mode opératoire de l'essai ASTM D 1210-9 mis en oeuvre à une température de 150°C ou 210°C si le cosolvant possède un point d'ébullition supérieur à 150°C. Le contenu de cet
15 essai est cité à titre de référence dans le présent mémoire. La teneur totale en substances non volatiles est généralement comprise dans l'intervalle de 30 à 60 % en poids pour les peintures brillantes, de 30 à 70 % en poids pour les peintures semi-brillantes, de 10 à 50 % en poids
20 pour les vernis et de 10 à 30 % en poids pour les teintures pour bois et les agents de conservation du bois d'oeuvre. Suivant le type de composition de revêtement requis, 10 à 100 % en poids de la teneur totale en substances non volatiles peuvent consister en le copolymère d'acide car-
25 boxylique partiellement estérifié (pesé avant neutralisation). De préférence, pour les peintures brillantes, 20 à 75 % en poids de la teneur totale en substances non volatiles de la composition sont constitués par le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié et
30 les intervalles préférés correspondants pour les peintures semi-brillantes, les vernis et les teintures pour bois ou les agents de conservation du bois d'oeuvre vont respectivement de 10 à 60 % en poids, de 20 à 100 % en poids et de 20 à 100 % en poids.

35 Il a été trouvé également que le brillant des

revêtements secs obtenus à partir des compositions de revêtement contenant des copolymères d'acides carboxyliques partiellement estérifiés, au moins partiellement neutralisés, peut être amélioré par l'incorporation à la composition de particules d'une matière polymérique organique insoluble, sous réserve que la moyenne numérique du diamètre des particules soit comprise dans l'intervalle de 50 à 2000 nm et, de préférence, dans l'intervalle de 100 à 1000 nm. Il est également préféré que les particules soient aussi dépourvues que possible de particules volumineuses, c'est-à-dire de particules ayant des diamètres supérieurs à 3000 nm. Habituellement, les particules volumineuses doivent être présentes en un nombre inférieur à 5 % et, si possible, inférieur à 2 %. De très petites particules peuvent diminuer l'aptitude des compositions de revêtement au recouvrement, tandis que des particules très volumineuses peuvent altérer le brillant, au lieu de l'améliorer. Pour ces raisons, il est particulièrement apprécié que la moyenne numérique du diamètre des particules soit comprise dans l'intervalle de 100 à 800 nm.

La dispersion doit être stable en présence du cosolvant organique et, en particulier, une coagulation ne doit pas se produire par addition à la dispersion d'une quantité de MHP suffisante pour obtenir une dispersion comprenant 33 % en poids de particules dispersées et 67 % en poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de MHP.

Afin d'obtenir une dispersion aqueuse extrêmement stable des particules de la matière solide insoluble en présence des cosolvants préférés, il est nécessaire de lier chimiquement la matière à des molécules contenant un groupement hydrophile capable de faciliter au moins le maintien des particules à l'état dispersé. Ces molécules hydrophiles doivent être non ioniques et doivent contenir chacune un groupement hydrophile et un groupement qui se lie à la matière en particules. En conséquence, la présente

invention propose également une composition de revêtement auto-oxydable à base d'eau, séchant à l'air, convenant pour l'application aux températures ambiantes, qui comprend

- a) de l'eau,
- 5 b) une faible quantité d'un cosolvant organique (de préférence 2 à 50 % en poids, sur la base du poids de l'eau et du cosolvant),
- c) un copolymère d'acide carboxylique auto-oxydable au moins partiellement neutralisé par
- 10 des cations monovalents, et
- d) des particules dispersées d'une matière polymérique organique solide insoluble, ayant une moyenne numérique du diamètre des particules de 50 à 2000 nm

15 dans laquelle la matière solide insoluble est liée chimiquement aux molécules hydrophiles qui aident au moins les particules à former une dispersion stable dans la composition de revêtement, molécules hydrophiles qui contiennent chacune un groupement hydrophile et un

20 groupement qui est lié à la matière polymérique organique. Une technique appréciée de liaison chimique consiste à choisir une molécule hydrophile non ionique copolymérisable qui peut être liée chimiquement à l'intérieur de la matière polymérique organique par copolymérisation avec

25 d'autres monomères du polymère organique. Effectivement, cela signifie que la molécule hydrophile doit comprendre un groupement hydrophile et un groupement polymérisable. Des groupements polymérisables appréciés comprennent des doubles liaisons carbone-carbone, comme par exemple des

30 groupes allylique, acrylate ou méthacrylate.

Des groupes hydrophiles préférés comprennent des chaînes de poly(vinylpyrrolidone), des chaînes de polyoxazoline, des chaînes de polyamides, notamment des chaînes de polyméthacrylamide, ou bien des chaînes de

35 poly(oxyde d'éthylène) contenant habituellement 20 à

45 molécules d'oxyde d'éthylène interconnectées, telles que celles présentes dans des méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol et le produit de réaction de l'éther triallylique de pentaérythritol, de l'oxyde de butylène et de
 5 l'oxyde d'éthylène produit suivant le mode opératoire de l'Exemple 1 du brevet européen EP 0 094 386B, dont le contenu est cité à titre de référence dans le présent mémoire. Il est considéré que le produit de réaction répond à la formule :

10 $(\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-)_3 \text{ C}-\text{CH}_2-\text{O}- (\text{BuO})_2- (\text{EO})_{35}$
 dans laquelle $(\text{BuO})_2$ représente une chaîne contenant deux molécules d'oxyde de butylène interconnectées et $(\text{EO})_{35}$ représente une chaîne contenant 35 molécules d'oxyde d'éthylène interconnectées. La moyenne numérique du poids
 15 moléculaire de la molécule hydrophile est de préférence comprise dans l'intervalle de 1500 à 3000.

La matière insoluble à laquelle les molécules hydrophiles sont liées et à partir de laquelle les particules sont formées est une matière polymérique
 20 organique qui n'est pas dissoute par le constituant liquide des compositions de revêtement. Il est préféré de choisir des matières polymériques qui sont utilisées classiquement par l'industrie des peintures. Ces matières sont passées en revue dans les Chapitres 11 et 12 de la troisième édition
 25 de l'ouvrage intitulé "Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology" par GPA Turner et publié en 1988 par Chapman et Hall, de Londres. Le contenu de ce chapitre est cité à titre de référence dans le présent mémoire. Des exemples de matières polymériques (y compris
 30 copolymériques) utiles sont les produits de condensation tels que des polyamides, des polyester et des résines alkyde ou les polymères d'addition produits par polymérisation ou copolymérisation de monomères contenant des doubles liaisons carbone-carbone, tels que le styrène, le vinyl-
 35 toluène, l'éthylène, le propylène, le butylène ou, de

préférence, des comonomères moins hydrophobes tels que des esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés et le composé vinylique appelé "Versatate", ainsi que des acides carboxyliques insaturés tels que les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique et maléique ou leurs esters en C₁ à C₄. Des particules insolubles utiles comprennent les particules de polymères habituellement opaques, contenant chacune un ou plusieurs espaces vides, telles que celles décrites dans le brevet européen EP 0 113 435 B (dont le contenu est cité à titre de référence dans le présent mémoire) et qui sont disponibles dans le commerce sous le nom commercial "Ropaque".

De préférence, les compositions de revêtement comprennent 10 à 50 % en poids des particules solides insolubles, le pourcentage étant basé sur la somme des poids des particules et du copolymère d'acide carboxylique auto-oxydable avant neutralisation. En général, le polymère des particules solides insolubles possède une moyenne pondérale du poids moléculaire d'au moins 30 000 et est solide aux températures ambiantes. La Tg des polymères est habituellement inférieure à 110°C pour éviter une fragilité excessive. Les polymères peuvent être filmogènes ou non filmogènes.

Les compositions de revêtement peuvent contenir en outre des constituants utilisés classiquement dans la production, par exemple, de peintures, de vernis, de teintures pour le bois ou d'agents de conservation du bois d'oeuvre. Ces constituants comprennent des pigments, des colorants, des diluants, des épaississants, des fongicides, des agents anti-peaux, des agents améliorant l'écoulement et des siccatifs. Les compositions de revêtement se sont révélées également présenter une bonne aptitude à l'imprégnation du bois et, ainsi, elles sont utiles comme teintures pour le bois et comme agents de conservation du bois d'oeuvre.

Les différents techniques de mesure et d'évaluation mentionnées dans la présente description sont définies de la manière suivante :

Technique d'évaluation de limpidité/turbidité

5 Les limpidités ou les turbidités de solutions de sels d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, totalement neutralisé, dans un mélange dans le rapport 4:1 (en poids) d'eau et de 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) ont été évaluées au moyen d'un néphélomètre.

10 Un néphélomètre est un instrument conçu pour comparer l'aptitude à la diffusion de la lumière de particules mises en suspension dans un liquide, par rapport à l'aptitude correspondante d'un liquide de référence ne contenant pas de particules. Le néphélomètre envoie un
15 faisceau horizontal de lumière à travers un échantillon d'essai et mesure la quantité de lumière diffusée par l'échantillon dans une direction horizontale perpendiculaire au faisceau. La quantité supplémentaire de lumière diffusée par l'échantillon d'essai, par rapport à
20 l'échantillon de référence, est indiquée en unités de turbidité au néphélomètre (UTN). Plus la valeur lue, en UTN, est petite, plus la turbidité est faible et, en conséquence, plus forte est la limpidité de la solution.

Aux fins de la présente description, le
25 néphélomètre utilisé était un néphélomètre modèle 40-005 fourni par Turner Designs de Mount View, Californie, Etats-Unis d'Amérique, et est décrit dans leur brochure intitulée "Clear Water : Turbidity Nephelometry", Bulletin 40-480, dont le contenu est cité à titre de référence dans le
30 présent mémoire. L'échantillon de référence choisi était le mélange eau/MHP dans le rapport 4:1 précité, pour lequel le néphélomètre a été réglé de manière à donner une lecture de 0,5 UTN à 20°C lors de son fonctionnement suivant le mode x 10. Le procédé de mesure utilisé était le suivant :

35 On a obtenu une solution d'un sel d'un

copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, totalement neutralisé, qui comprenait 25 % en poids de groupements anioniques du sel et 75 % en poids du mélange dans le rapport 4:1 (en poids) d'eau et de MHP, ces
5 pourcentages étant basés sur la somme des poids dans la solution des groupements anioniques du sel, d'eau et de MHP. Un échantillon de 20 ml de la solution a été prélevé et maintenu à 20°C pendant 48 heures, puis sa turbidité a été mesurée sur le néphélomètre par rapport à l'échantillon
10 de référence constitué du mélange eau/MHP dans le rapport 4:1.

Mesure de viscosité au moyen d'un cône et d'une plaque

La viscosité au moyen d'un cône et d'une plaque, à 25°C, est mesurée suivant la technique décrite
15 par C.J.H. Monk dans le "Journal of the Oil and Colour Chemists Association", 1966, Volume 49, pages 543 à 550, dont le contenu est incorporé à titre de référence au présent mémoire.

Essai de décoloration (jaunissement)

20 La décoloration ou le jaunissement d'un revêtement par vieillissement est évalué par spectrophotométrie, de la manière suivante :

On a appliqué un revêtement de 100 μm d'épaisseur à une feuille de verre et on l'a laissé sécher à 20°C.
25 Au moyen de CIELAB 1931 Illuminant C (Northern Daylight), la réflectance du revêtement à des intervalles de 20 nm, de 400 à 700 nm, a été mesurée et utilisée pour calculer une valeur B (jaunissement) suivant le système CIELAB. Puis le revêtement a été soumis à un vieillissement simulé par
30 entreposage de ce revêtement pendant 30 jours à l'air et à l'obscurité à 40°C, en le laissant ensuite refroidir à 20°C. Les mesures de réflectance ont été répétées et utilisées de nouveau pour calculer la valeur B CIELAB. La
35 différence entre les valeurs B avant et après vieillissement constitue une mesure du degré de jaunissement qui

s'est produit.

Technique de mesure de la Viscosité Dynamique en Solution

Les Viscosités Dynamiques en Solution des solutions de copolymère d'acide carboxylique partiellement
5 estérifié, non neutralisé, dans le 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) ont été mesurées au moyen d'un rhéomètre oscillant à plaques parallèles.

Un rhéomètre oscillant à plaques parallèles consiste en une plaque circulaire horizontale de base
10 pouvant osciller par rotation, située à une certaine distance au-dessous d'une plaque circulaire supérieure parallèle montée sur une barre de torsion. Lors de l'utilisation, l'espace entre les plaques est rempli par l'échantillon à mesurer et la plaque de base est amenée à
15 osciller avec une amplitude de déformation prédéterminée, à une haute fréquence convenable. L'échantillon soumet les plaques à un couplage visco-élastique de sorte que l'oscillation de la plaque de base impose un moment de torsion à la plaque supérieure. Ce moment de torsion imposé
20 est équilibré par un moment de torsion opposé appliqué à la plaque supérieure par le barreau de torsion de manière à maintenir stationnaire la plaque supérieure. La fréquence d'oscillation est progressivement réduite. Le moment de torsion appliqué nécessaire pour maintenir stationnaire la
25 plaque supérieure diminue également avec la réduction de la fréquence d'oscillation jusqu'à ce qu'il devienne finalement constant, à des fréquences plus basses. Cette valeur constante est fonction de la viscosité dynamique de l'échantillon et de la géométrie du rhéomètre. En conséquence, le rhéomètre peut être étalonné pour une lecture
30 directe de la Viscosité Dynamique en Solution.

Aux fins de la présente description, le rhéomètre utilisé est un rhéomètre Bohlin VOR fourni par Bohlin Reologi de Lund, Suède, et est décrit dans leur
35 brochure intitulée "The Bohlin VOR Rheometer", dont le

contenu est incorporé à titre de référence au présent mémoire. Les plaques utilisées possédaient un diamètre de 30 mm, étaient espacées de 1 mm et constituées d'acier inoxydable. Un barreau de torsion de 93,2 g a été utilisé, conjointement avec une amplitude de déformation de 0,05 et une plage de fréquences de 20 à 0,01 Hz. La mesure a été effectuée de la manière suivante :

le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, non neutralisé, a été obtenu sous forme d'une solution dans le MHP, solution qui comprenait 90 % en poids de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé et 10 % en poids de MHP. La solution a été introduite entre les plaques du rhéomètre et chauffée à 60°C. Elle a été maintenue à cette température pendant toute l'opération de mesure.

Technique de mesure de l'indice d'époxyde

L'indice d'époxyde d'un copolymère greffé est déterminé par addition d'un indicateur au cristal violet à un échantillon du copolymère dissous dans de l'acide acétique cristallisable, puis par titrage de la solution contre de l'acide perchlorique 0,1 M jusqu'au virage de l'indicateur du violet au jaune. L'indice d'époxyde était exprimé par l'équation :

$$\frac{5,61 \times V}{W}$$

dans laquelle V représente le volume d'acide perchlorique utilisé et W représente le poids de copolymère greffé présent initialement dans la solution.

Essai de recouvrement

Premièrement, une surface d'essai est préparée par revêtement d'une feuille rectangulaire de panneau dur de fibres de 600 mm de longueur par 300 mm de largeur avec une couche d'un apprêt acrylique blanc classique à base d'eau disponible sous le nom de White Quick-Drying Wood Primer Undercoat "Dulux" auprès de la Paints Division de

Imperial Chemical Industries PLC (ICI). On laisse l'apprêt sécher pendant au moins 24 heures, puis on lui applique deux couches d'une peinture alkyd brillante blanche classique, à base de white-spirit, disponible également
5 auprès de ICI sous le nom de Brilliant White Gloss "Dulux". On laisse sécher la couche de finition et on effectue un vieillissement pendant au moins 7 jours pour produire la surface d'essai sur laquelle les essais de recouvrement peuvent être effectués. Les essais sont effectués à une
10 température de 20 à 23°C et à une humidité relative de 40 à 60 %.

L'essai de recouvrement est effectué en utilisant tout d'abord un appareil classique d'enduction dont la conception permet d'obtenir une épaisseur de film
15 de 100 μm , pour l'application à la surface d'essai d'une bande longitudinale de la peinture à l'essai. La bande mesure 50 mm de largeur et 600 mm de longueur et est appliquée parallèlement aux, et à équidistance des, deux bords de 600 mm du panneau dur de fibres. Deux minutes plus
20 tard, une première bande transversale de la peinture à l'essai est appliquée à la surface d'essai de sorte qu'elle s'étende d'un bord long du panneau dur de fibres à l'autre, en s'étendant parallèlement aux bords courts et en coupant la bande longitudinale. La bande transversale est appliquée
25 au moyen de trois mouvements de va-et-vient d'un pinceau queue de morue classique de 50 mm de largeur. On applique de manière similaire à des intervalles de 2 minutes six autres bandes transversales parallèles à, mais espacées de, la première bande transversale et on laisse les bandes
30 sécher pendant au moins 4 heures. Les zones d'intersection dans lesquelles les bandes transversales coupent la bande longitudinale sont ensuite examinées à l'oeil nu. Lorsqu'une bande supérieure (transversale) a mal recouvert la bande inférieure (longitudinale), la bande supérieure
35 présente des lignes au-dessus des, et parallèles aux, bords

de la bande inférieure, ce qui indique que les deux bandes de peinture ne se sont pas recouvertes ou n'ont pas fusionné convenablement. A l'opposé, une peinture présentant un excellent recouvrement, telle qu'une peinture
5 alkyd brillante à base de white-spirit comme solvant, ne présente pas ces lignes jusqu'à ce que l'intervalle entre les applications de la bande longitudinale et d'une bande transversale excède 10 minutes. Une peinture brillante à base d'eau présentant un bon recouvrement ne doit pas
10 présenter ces lignes jusqu'à ce que l'intervalle excède 8 minutes.

Mesure du poids moléculaire

Les moyennes pondérales et les moyennes numériques des poids moléculaires sont mesurées en
15 préparant une solution comprenant 0,5 % en poids de copolymère dans 99,5 % en poids de tétrahydrofurane et en soumettant la solution à une chromatographie de perméation sur gel au moyen d'une paire de colonnes linéaires de 300 mm disposées en série et garnies de gel de polystyrène
20 de 5 micromètres fourni par Polymer Laboratories Ltd de Church Stretton, Angleterre. Les résultats obtenus sont étalonnés contre un échantillon de polystyrène de référence.

Mesure du diamètre de particules

25 La moyenne numérique du diamètre des particules est mesuré par spectroscopie photonique à corrélation au moyen d'un Nanosizer Coulter, fourni par Coulter Limited de Luton, Angleterre.

Evaluation de la stabilité des solutions

30 Une solution comprenant 33 % en poids de groupements anioniques d'un sel d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié totalement neutralisé et 67 % en poids d'un mélange dans le rapport 3:1 (en poids) d'eau et de MHP a été laissée au repos pendant
35 10 jours dans un incubateur maintenu à 40°C. Puis la

solution a été examinée à l'oeil nu pour déterminer si une quelconque précipitation a eu lieu.

Détermination de Tg

Aux fins de la présente description, la Tg d'un
5 homopolymère est prélevée dans le Tableau 14 figurant dans l'article intitulé "Concepts Involved in Designing Acrylic Copolymers in Solution" par D.H. Klein, publié dans le "Journal of Paint Technology", Volume 42, N° 545 de juin 1970, aux pages 335 à 351, dont le contenu est cité à
10 titre de référence dans le présent mémoire. Si l'homopolymère est un homopolymère qui ne figure pas sur le Tableau 14 de Klein, sa Tg est alors prélevée aux pages 143 à 192 (dont le contenu est cité à titre de référence dans le présent mémoire) de la Partie III de la deuxième édition du
15 "Polymer Handbook" édité par J. Brandrup et E.H. Immergut et publié en 1975 par John Wiley & Sons de New York. Si l'homopolymère ne figure pas sur le Tableau 14 de Klein et dans le "Polymer Handbook", sa Tg est alors déterminée par calorimétrie par analyse différentielle avec compensation,
20 de la manière décrite aux pages 4 à 9 de l'ouvrage intitulé "Thermal Characteristics of Polymeric Materials" édité par E.A. Turi et publié en 1981 par Academic Press INC (Londres) Ltd., dont le contenu des pages est cité à titre de référence dans le présent mémoire. L'analyse par
25 calorimétrie doit être effectuée sur des échantillons qui ont été soumis à un chauffage isotherme à 100°C pendant 15 minutes. Cependant, il faut mentionner que les mesures de Tg sont rarement précises à plus de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

La Tg du copolymère non neutralisé et d'autres
30 copolymères est calculée au moyen de l'équation de Fox en utilisant des valeurs de Tg de l'homopolymère qui sont déterminées de la manière précitée.

Mesure du temps nécessaire pour obtenir un revêtement sec au toucher

35 Le temps que demande un revêtement fraîchement

appliqué pour devenir sec au toucher est mesuré par un procédé de dépôt de sable, de la manière suivante :

un revêtement de 50 à 60 μm d'épaisseur est appliqué à 20°C et à une humidité relative de 50 % à une
5 couche sèche plane horizontale d'une peinture alkyd brillante liquide classique (telle que la peinture brillante liquide blanche "brilliant" "Dulux") après avoir laissé sécher la couche à 20°C et à une humidité relative de 50 % pendant au moins 7 jours. Le revêtement est
10 maintenu à 20°C pendant toute la mise en oeuvre du procédé de mesure. Une trémie ayant un petit orifice de sortie à sa base est remplie de sable qui s'écoule ensuite à travers l'orifice de sortie. La trémie est amenée à traverser le revêtement à une vitesse de 25,4 mm/h, avec le sable
15 s'écoulant sur le revêtement. Initialement, le sable colle au revêtement qui est encore humide mais, au fur et à mesure que le temps passe, le revêtement sèche et il vient un moment où le sable cesse de coller à ce revêtement. Le temps pris pour atteindre ce moment est considéré comme
20 étant le temps nécessaire pour obtenir un revêtement sec au toucher, aux fins de la présente description. Le moment est aisément détecté en soufflant sur le sable non adhérent du revêtement totalement sec de manière à laisser une traînée de sable collé ayant une longueur d'après laquelle le temps
25 d'obtention d'un revêtement sec au toucher est calculé par division par la vitesse de traversée.

La peinture alkyd brillante liquide blanche "brilliant" "Dulux" est disponible auprès de la Paints Division de Imperial Chemical Industries Plc de Slough,
30 Angleterre.

Essai de résistance aux taches d'eau

La résistance d'un revêtement fraîchement appliqué à l'altération par l'eau est évaluée de la manière suivante :

Procédé A

Un revêtement de 50 à 60 μm d'épaisseur est appliqué à une couche sèche d'une peinture alkyd classique formée de la manière indiquée dans l'essai précité
5 d'obtention d'un revêtement sec au toucher. On laisse le revêtement sécher pendant 24 heures à 20°C et à une humidité relative de 50 %. Puis une goutte de 1 ml d'eau est déposée sur ce revêtement. La goutte est éliminée au bout de 15 minutes et le revêtement est examiné pour
10 déterminer son altération.

Procédé B

Le mode opératoire du Procédé A est suivi jusqu'à, et y compris, le dépôt de la goutte d'eau. Cependant, une fois la goutte déposée, cette goutte est
15 recouverte d'un verre de montre et l'échantillon à l'essai est laissé au repos à 20°C pendant 2 heures. Puis le verre est enlevé et l'échantillon est séché immédiatement par essuyage et examiné pour déterminer son altération.

La présente invention est illustrée plus en
20 détail par les Exemples suivants, parmi lesquels les Exemples A à I sont des Exemples comparatifs.

EXEMPLES 1 à 6 ET EXEMPLE COMPARATIF A

Préparation de copolymères d'acides carboxyliques partiellement estérifiés et composition de revêtement à base d'eau
25 contenant les copolymères neutralisés :

Premièrement, un prépolymère à partir duquel la portion constituant le squelette du copolymère partiellement estérifié a pu être obtenue a été préparé par copolymérisation d'un monomère d'acide acrylique et de
30 différents monomères non acides dans le 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP). Cela a été effectué en prenant une quantité de MHP égale à 25 % (Exemples 1, 3 à 5 et A) ou 40 % (Exemples 2 et 6) de la somme des poids des monomères acides et non acides et en chauffant cette quantité au
35 reflux à une température de 120 à 130°C. Un mélange des

monomères plus 5 % en poids (sur la base du poids des monomères) d'un initiateur de polymérisation radicalaire qui était le peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle (demi-vie à 125°C égale à 1,7 minute et concentration égale à 5 g/litre) a été ajouté au MHP au reflux en un temps de 3 heures, temps pendant lequel la copolymérisation s'est produite, donnant une solution dans le MHP de prépolymère contenant des groupes acide carboxylique. Le chauffage au reflux a été poursuivi pendant un temps supplémentaire de 15 minutes, puis une quantité supplémentaire de 1 % en poids (concentration 1 g/litre) d'initiateur a été ajoutée en un temps de 1 heure pour garantir l'achèvement de la copolymérisation. Puis on a laissé la solution refroidir à température ambiante. Les Viscosités Dynamiques en Solution des copolymères partiellement estérifiés finals (voir Tableau 2) indiquent que les prépolymères produits dans les Exemples 1 à 6 possédaient des moyennes pondérales des poids moléculaires inférieures à 15 000 et des distributions des poids moléculaires comprises dans l'intervalle de 2 à 4.

La solution a été chauffée à nouveau au reflux à une température de 90 à 95°C, puis de l'éther d'allylglycidyle et 1,5 % en poids (sur la base du poids de l'éther) d'une solution à 40 % en poids dans l'eau d'un catalyseur d'ouverture du noyau oxiranne (qui était l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium) ont été ajoutés goutte à goutte en un temps de 5 minutes. Puis la solution a été chauffée à une température de 115 à 125°C au reflux, ce qui a provoqué une estérification partielle du prépolymère par l'éther d'allylglycidyle, ce dernier provoquant une réaction de condensation du prépolymère avec certains de ses groupes acide carboxylique. En conséquence, cette réaction de condensation a produit une solution dans le MHP d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié filmogène dans lequel la portion constituant le

squelette du copolymère partiellement estérifié était dérivée du prépolymère. On a poursuivi le chauffage au reflux jusqu'à une chute de l'indice d'époxyde de la solution à une valeur inférieure à 5 mg de KOH/g de
5 matières non volatiles de la solution, puis on a laissé la solution refroidir à température ambiante.

Les quantités d'acide acrylique, de monomère non acide et d'éther d'allylglycidyle utilisées ont été choisies de manière à produire des copolymères d'acides
10 carboxyliques partiellement estérifiés non neutralisés ayant une Tg d'environ -3°C et ayant également les compositions molaires et en pourcentage en poids, les indices d'acide et les moyennes pondérales des poids
15 poids des groupements allylglycidyle ajoutés est basé sur le poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, avant neutralisation.

Un petit échantillon de la solution de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié a
20 été prélevé et le MHP a été éliminé par distillation sous une pression absolue de 0,1 MPa pour produire une solution plus concentrée comprenant 90 % en poids du copolymère et 10 % en poids de MHP. La solution a été soumise à une mesure de Viscosité Dynamique en Solution par la technique
25 décrite précédemment et les résultats sont présentés sur le Tableau 2.

Le reste de la solution de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié a été neutralisé en utilisant une quantité de solution aqueuse d'hydroxyde de
30 sodium juste suffisante pour neutraliser la totalité des groupes acide carboxylique restants, ce qui a donné une solution aqueuse totalement neutralisée du sel de sodium du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié.

Une partie de la solution neutralisée précitée
35 a été prélevée et de l'eau et du MHP y ont été ajoutés pour

produire une composition de revêtement à base d'eau comprenant 25 % en poids de groupements anioniques du sel et 75 % en poids d'un mélange dans le rapport 4:1 (en poids) d'eau et de MHP, les pourcentages étant basés sur la
5 somme des poids des groupements anioniques, de l'eau et du MHP. La limpidité et la turbidité ont été évaluées par mesure de la turbidité suivant la technique d'évaluation de limpidité décrite précédemment. Les résultats sont présentés sur le Tableau 2.

10 Une autre partie de la solution neutralisée a été prélevée et de l'eau et du MHP y ont été ajoutés pour produire une solution aqueuse comprenant cette fois 50 % en poids de groupements anioniques et 50 % en poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de MHP. De l'octoate de
15 cobalt a été ajouté à la solution (0,2 % en poids de cobalt métallique, sur la base du poids des groupements anioniques du copolymère neutralisé), puis la solution a été divisée en quatre fractions, dont trois ont été utilisées pour déterminer respectivement le temps d'obten-
20 tion d'un revêtement sec au toucher, la résistance aux taches d'eau (Procédé A) et la décoloration par vieillissement, en utilisant les techniques et les modes opératoires décrits précédemment. Les résultats sont présentés sur le Tableau 2. Ces solutions à base d'eau présentaient toutes
25 un bon recouvrement au bout de 8 minutes. La quatrième fraction préparée conformément à l'Exemple 2 a été transformée en une peinture d'essai, de la manière suivante :

la solution a été introduite dans le récipient
30 d'un mélangeur, suivie par une quantité de dioxyde de titane, du type rutile de qualité pour pigments, suffisante pour garantir que le dioxyde de titane représentait 15 % du volume total de la peinture finale d'essai. Le contenu du récipient a été soumis à une agitation à grande vitesse
35 pendant 15 minutes en utilisant un agitateur en rotation à

une vitesse non inférieure à 1700 tours par minute. Après agitation, le mélange a été laissé au repos pendant une nuit, puis a été utilisé le jour suivant comme peinture d'essai. La peinture d'essai a été soumise à l'essai de
5 recouvrement et s'est révélée être capable de présenter un recouvrement au moins 8 minutes après application. Des résultats similaires peuvent être obtenus avec les solutions provenant des Exemples 1 et 3 à 6.

TABLEAU 1
COPOLYMERE D'ACIDE CARBOXYLIQUE PARTIELLEMENT ESTERIFIE

Exemple	Mole % AA	Mole % de monomère non acide copolymérisé						Indice d'acide	Moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère partiellement estérifié
		EA	MMA	BA	MMMA	MEA	Styrène	*3AHP	
1	29,5	24,5	24,5	-	-	-	-	21,5	63 000
2	29,5	24,5	24,5	-	-	-	-	21,5	18 500
3	30,5	-	24,5	21,9	-	-	-	22,2	53 000
4	30,0	24,9	22,5	-	0,8	-	-	21,8	36 000
5	28,5	28,5	17,8	-	-	4,6	-	20,6	57 000
6	29,6	24,6	18,4	-	-	-	5,9	21,5	57 000
A	29,4	-	49,1	-	-	-	-	19,8	25 000

* Dans tous les cas, le pourcentage en poids de 3AHP, (sur la base du poids total du copolymère non neutralisé) était égal à 28,5. L'indice d'acide est mentionné en mg de KOH/g de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé.

3AHP Groupement 3-allyloxy-2,2-hydroxypropyle

AA Acide acrylique

EA Acrylate d'éthyle

MMA Méthacrylate de méthyle

MMMA Méthacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol, ayant un poids moléculaire de 350.

BA Acrylate de butyle

MEA Acide méthacrylique

TABLEAU 2
COPOLYMERE D'ACIDE CARBOXYLIQUE PARTIELLEMENT ESTERIFIE

Exemple	Viscosité Pa.s	Limpidité/ turbidité UTN	Temps de séchage, par application de sable heures	Variation de la valeur B CIELAB	Résistance aux taches d'eau
1	175	52,2	2	2,8	Acceptable
2	45	16,1	2,25	3,0	Acceptable
3	88	21,7	2,5	3,2	Bonne
4	45	40,6	3,75	3,3	Bonne
5	48	62,8	2,25	3,1	Bonne
6	11	18,1	2,25	2,1	Acceptable
*A	925	-	-	-	-

* Pas de recouvrement

EXEMPLE COMPARATIF B

Importance de l'utilisation d'un prépolymère de bas poids moléculaire

Une composition de revêtement à base d'eau
5 contenant un copolymère d'acide carboxylique partiellement
estérifié neutralisé comprenant 26,3 moles % d'acide
acrylique, 37,8 moles % d'acrylate d'éthyle, 18,9 moles %
de méthacrylate de méthyle et 17,0 moles % de groupement 3-
allyloxy-2-hydroxypropyle, ayant un indice d'acide de 73 g
10 de KOH/g de copolymère partiellement estérifié non
neutralisé et une moyenne pondérale du poids moléculaire de
91 300, a été préparée de la manière suivante :

un mélange comprenant 150,2 g d'acide acryli-
que, 200,2 g d'acrylate d'éthyle et 150,2 g de méthacrylate
15 de méthyle a été ajouté, conjointement avec 3 g de peroxyde
de di-tertio-butyle (demi-vie à 125°C de 183 minutes), en
un temps de 2 heures à 600 g de n-butanol au reflux dans un
ballon sous agitation, à une température de 115 à 120°C. Le
chauffage au reflux à cette température a été poursuivi
20 pendant un temps supplémentaire de 4 heures pour produire
un prépolymère à partir duquel la portion constituant le
squelette du copolymère partiellement estérifié final a pu
être obtenue. Le prépolymère possédait une moyenne
pondérale du poids moléculaire élevée (Mp), égale à 78 000,
25 une moyenne numérique du poids moléculaire élevée (Mn),
égale à 16 000, et un rapport Mp/Mn élevé, égal à 4,9.
300 g de cette solution de prépolymère ont été ensuite
prélevés et dilués par addition de 75 g de n-butanol pour
produire une solution diluée contenant 40 % en poids du
30 prépolymère.

Le prépolymère a été partiellement estérifié
par addition de 38,2 g d'éther d'allylglycidyle, 0,4 g de
triéthylamine (catalyseur d'estérification) et 0,012 g de
4-méthoxyphénol (inhibiteur d'oxydation) à 248 g de la
35 solution de prépolymère diluée placée dans un ballon sous

agitation, puis par chauffage du mélange à 115°C sous atmosphère d'azote pendant 5 heures. Cela a produit un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié dont la portion constituée du squelette était dérivée du
5 prépolymère. Puis le solvant a été éliminé en utilisant un appareil de distillation de Dean et Stark pour produire un concentré contenant 80 % en poids de substances non volatiles. 77 g du concentré ont été dilués avec 9,7 g d'éther monobutylique d'éthylèneglycol, ce qui a donné une
10 solution contenant 65 % en poids de substances non volatiles. 86 g de cette solution ont été ensuite neutralisés en utilisant 8,2 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium contenant 25 % en poids d'ammoniac et la solution neutralisée a été diluée avec de l'eau, ce qui a
15 donné une solution contenant 25 % en poids de substances non volatiles dans lesquelles 80 % des groupes acide carboxylique étaient neutralisés. Finalement, 0,31 g d'une solution aqueuse contenant 18,2 % en poids d'acétate de cobalt (catalyseur d'auto-oxydation) a été ajouté à 100 g
20 de la solution neutralisée à 25 % en poids pour produire un vernis auto-oxydable.

Le vernis a été soumis à l'essai de recouvrement et s'est révélé être incapable de présenter un recouvrement après un temps non supérieur à 2 minutes (en
25 fait, les observations effectuées au cours de la mise en oeuvre de l'essai ont indiqué que le vernis a cessé de présenter une aptitude au recouvrement après un temps seulement égal à 1 minute). En conséquence, le vernis était impropre à l'utilisation comme composition de revêtement
30 séchant à l'air. Le copolymère partiellement estérifié s'est révélé également avoir une viscosité, par le procédé utilisant un cône et une plaque, égale à 3,75 Pa.s, ce qui signifie que sa viscosité dynamique en solution dans le MHP était bien supérieure à 500 Pa.s. Une telle viscosité était
35 trop forte pour permettre la formulation de peintures

possédant une teneur commercialement acceptable en substances non volatiles, sans tenir compte du fait que les peintures étaient impropres au recouvrement.

A l'opposé, la portion constituant le squelette d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié produit de manière générale conformément à l'Exemple 2 possédait une Mp de 10 000, une Mn de 4300 et un rapport Mp/Mn de 2,8 et s'est révélée présenter un temps de recouvrement d'au moins 8 minutes. Ce copolymère partiellement estérifié différait de celui de l'Exemple 2 en ce qu'il possédait une moyenne pondérale du poids moléculaire de 29 400 et une viscosité dynamique en solution dans le MPH égale à une certaine valeur entre 45 et 175 Pa.s.

EXEMPLES 7 A 10 ET EXEMPLES COMPARATIFS C A E

Préparation de compositions de revêtement comprenant des sels constitués de copolymères d'acides carboxyliques partiellement estérifiés, d'indice d'acides très divers

Des compositions de revêtement ont été préparées au moyen de la technique générale utilisée pour les Exemples 1 à 6, sauf que le catalyseur d'ouverture du cycle était un complexe de chrome breveté, fourni sous le nom de "Cordova Accelerator AMC-2" par Cordova Chemi de Sacramento, Californie. Les proportions de monomère acide, de monomère non acide et d'éther d'allylglycidyle utilisées ont été choisies de manière à obtenir des copolymères partiellement estérifiés non neutralisés ayant une Tg d'environ -3°C et contenant 10 moles % d'acrylate d'éthyle et 34 % en poids (25 moles %) de groupements 3-allyloxy-2-hydroxypropyle. On a fait varier le rapport molaire de l'acide acrylique au méthacrylate de méthyle de la manière indiquée sur le Tableau 3 pour faire varier l'indice d'acide du copolymère partiellement estérifié, tout en maintenant sa Tg à environ -3°C. Les viscosités des copolymères partiellement estérifiés préparés conformément

aux Exemples 7 à 10 ont révélé que les portions constituant le squelette étaient dérivées de prépolymères qui possédaient une moyenne pondérale du poids moléculaire inférieure à 15 000 et une distribution des poids moléculaires comprise dans l'intervalle de 2 à 4.

Une quantité juste suffisante d'une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium a été ajoutée pour neutraliser la totalité des groupes acide carboxylique restant dans le copolymère après estérification partielle, puis de l'eau et du MHP ont été ajoutés conjointement avec 0,2 % en poids de cobalt métallique (sous forme d'octoate de cobalt, sur la base du poids du copolymère neutralisé) pour produire une composition de revêtement comprenant 25 % en poids de groupements anioniques du sel de lithium et 75 % en poids d'un mélange dans le rapport 4:1 (en poids) d'eau et de MHP. Les compositions de revêtement ont été soumises chacune à leur tour aux évaluations de stabilité en solution et de résistance à l'eau (Procédé A) et les résultats sont présentés sur le Tableau 3.

TABLEAU 3
COPOLYMERES PARTIELLEMENT ESTERIFIES AYANT DIFFERENTS INDICES D'ACIDE

Exemple	Indice d'acide	Composition du copolymère, mole %, % en poids, EA 10 moles %, 3 AHP 25 moles %, (34 % en poids)		Résistance aux taches d'eau	Stabilité en solution
		AA, mole %	MMA, mole %		
C	66	39	26	Racornissement et rupture du film	Stable
7	46	36	29	Bonne	Stable
8	37	35	30	Bonne	Stable
9	30	34	31	Très bonne	Stable
10	26	32	33	Très bonne	Stable
D	17	31	34	-	Précipité
E	11	29	36	-	Précipité

L'indice d'acide est mentionné en mg de KOH/g de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé.

On constate d'après le Tableau 3 que les compositions de revêtement contenant le sel de lithium préparé à partir de copolymères d'acides carboxyliques partiellement estérifiés ayant des indices d'acide supérieurs à 60 mg de KOH/g de copolymère non neutralisé 5 présentaient une sensibilité inacceptable à l'eau, tandis que ceux préparés à partir de copolymères ayant des indices d'acide inférieurs à 25 ne présentaient pas une stabilité de longue durée en solution.

10 **EXEMPLES 11 A 16 ET EXEMPLES COMPARATIFS F A H**

Préparation de compositions de revêtement comprenant des sels de copolymères d'acides carboxyliques partiellement estérifiés contenant différentes quantités de groupement 3-allyloxy-2-hydroxypropyle

15 Des compositions de revêtement ont été préparées suivant le mode opératoire général utilisé pour les Exemples 7 à 10. Les proportions de monomère acide, de monomère non acide et d'éther d'allylglycidyle utilisés ont été choisies de manière à obtenir les copolymères spécifiés 20 sur le Tableau 4. On a utilisé une quantité de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de lithium juste suffisante pour neutraliser tous les groupes acide carboxylique restants après estérification partielle du copolymère, puis on a ajouté une quantité supplémentaire d'eau et de 25 MHP, conjointement avec 0,2 % en poids de cobalt métallique (sous forme d'octoate de cobalt) et sur la base du poids du copolymère neutralisé) pour produire une composition de revêtement comprenant 35 % en poids de groupements anioniques du sel et 65 % en poids d'un mélange consistant 30 en poids égaux d'eau et de MHP. Les solutions ont été examinées à l'oeil nu et les résultats sont présentés sur le Tableau 4, qui permet de constater que la quantité de groupement 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ne doit pas descendre au-dessous de 14 % en poids ou s'élever à 40 % en 35 poids. Les quantités préférées vont de 20 à 30 % en poids.

TABLEAU 4
COPOLYMERE PARTIELLEMENT ESTERIFIE AVEC DIFFERENTES QUANTITES DE 3 AHP

Exemple	Composition du copolymère				Indice d'acide	Cation	Résistance aux taches d'eau
	% en poids de 3 AHP	Mole %					
		AA	EA	MMA			
F G	11 14	15 17	56 50	20 21	30 33	Na Na	*Aucune **Mauvaise
	11 12 13 14 15 16	19 22 24 26 29 34	45 40 34 29 24 10	21 22 22 23 24 30	36 34 35 37 35 36	Na Na Na Na Na Li	Acceptable Bonne Bonne Bonne Bonne Acceptable
H	40	39	-	31	48	Li	***Mauvaise

L'indice d'acide est mentionné en mg de KOH/g de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé.

* Film totalement dissous
 ** Dissolution presque totale
 *** Film racorni

EXEMPLES 17 A 19

Illustration du brillant amélioré pouvant être obtenu par addition d'une matière solide insoluble en particules

Des dispersions stables d'une matière polymérique organique insoluble ont été préparées pour être
5 utilisées dans les Exemples 18 et 19.

Préparation d'une dispersion de particules destinée à être utilisée dans l'Exemple 18

Les charges suivantes ont été préparées :

10 Charge A

Eau	530 g
"Levalan" 208	7,5 g

Surfactant sous forme d'une solution
consistant en 80 % en poids de

15 surfactant et 20 % en poids d'eau

Borax	3,8 g
-------	-------

Charge B

Méthacrylate de méthyle	34,5 g
Acrylate de butyle	27,5 g

20 Charge C

Eau	6,75 g
Hydroperoxyde de tertio-butyle	0,24 g

Charge D

Eau	12,0 g
25 Métabisulfite de sodium	0,5 g

Charge E

Eau	6,0 g
Métabisulfite de sodium	0,24 g

Charge F

30 Eau	6,8 g
Persulfate d'ammonium	1,35 g

Charge G

Méthacrylate de méthyle	320 g
Acrylate de butyle	256 g

Surfactant identique à celui

de la charge A 9,7 g

*Composé hydrophile 32 g

* Le composé hydrophile était le produit de réaction
5 d'éther triallylique de pentaérythritol, d'oxyde de
butylène et d'oxyde d'éthylène ayant réagi dans le rapport
molaire 1:2:35, de la manière décrite dans le document
EP 0 094 386B.

Charge H

10 Eau 38,3 g

Métabisulfite de sodium 1,5 g

Charge I

Eau 5,4 g

Persulfate d'ammonium 0,7 g

15 Charge J

Eau 19 g

Métabisulfite de sodium 0,76 g

La charge A a été versée dans un ballon de
2 litres muni d'un condenseur à reflux et a été suivie par
20 les charges B et C. Le mélange obtenu a été chauffé à 50°C
et agité pendant 15 minutes pour émulsionner les monomères
acryliques. La charge D a été ajoutée, suivie 10 minutes
plus tard par la charge E. L'agitation a été maintenue
pendant 20 minutes, temps pendant lequel s'est formé un
25 polymère d'ensemencement consistant en particules ayant une
moyenne numérique des diamètres de 70 nm.

Le ballon a été chauffé à 60°C et la charge F a
été introduite. Puis les charges G et H ont été ajoutées
goutte à goutte et conjointement en un temps de 150 minu-
30 tes. L'agitation a été maintenue pendant un temps sup-
plémentaire de 10 minutes, puis la charge I a été ajoutée,
suivie immédiatement par la charge J, ajoutée goutte à
goutte en un temps de 30 minutes. Finalement, l'agitation a
été maintenue pendant un temps supplémentaire de 30 minu-
35 tes, ce qui a permis d'obtenir une dispersion colloïdale

stable à pH 6,9, contenant 52 % en poids de particules solides ayant une moyenne numérique des diamètres de 162 nm. Cette dispersion a été ensuite utilisée pour préparer une peinture destinée à l'Exemple 18.

5 Les particules étaient des particules d'un polymère organique comprenant 52,9 % en poids de méthacrylate de méthyle, 42,3 % en poids d'acrylate de butyle et 4,8 % en poids d'un groupement hydrophile, polymère qui possédait une Tg de 11°C et un poids moléculaire indéterminé, eu égard à la présence d'une réticulation. La dispersion était très stable en présence d'un cosolvant organique et, en particulier, elle n'a pas coagulé lorsqu'elle a été mélangée à du MHP pour produire une seconde dispersion contenant 33 % en poids de particules dans un mélange à poids égaux d'eau et de MHP.

Préparation d'une dispersion de particules destinée à être utilisée dans l'Exemple 19

Les charges suivantes ont été préparées :

Charge K

20	Eau distillée	939 g
	Ethanol	.833 g
	Méthacrylate de méthoxy*poly-(éthylèneglycol)	166 g
25	(MeOPeGMA), sous forme d'une solution de 30 % en poids de MeOPeGMA dans un mélange d'éthanol et d'eau dans le rapport 4:1 (en poids)	

* Les chaînes de poly(éthylèneglycol) possédaient une moyenne numérique du poids moléculaire de 2000.

Charge L

Méthacrylate de méthyle	57,5 g
Acrylate de 2-éthylhexyle	67,5 g
Azobis-isobutyronitrile	2,5 g

Charge M

	Méthacrylate de méthyle	457	g
	Acrylate de 2-éthylhexyle	536	g
	MeOPeGMA	46	g
5	Ethanol	37	g
	Azobis-isobutyronitrile	14,4	g

Charge N

	Méthacrylate de méthyle	152	g
	Acrylate de 2-éthylhexyle	179	g
10	Azobis-isobutyronitrile	4,8	g

La charge K a été versée dans un ballon de 3 l muni d'un condenseur à reflux et le mélange obtenu a été agité et chauffé à 81°C. La charge L a été ajoutée et l'agitation et le chauffage au reflux ont été maintenus pendant 30 minutes, temps pendant lequel s'est formé un polymère d'ensemencement ayant une moyenne numérique des diamètres de particules de 95 nm.

Puis la charge M a été ajoutée goutte à goutte en un temps de 3 heures à l'éthanol condensé par reflux, suivie par la charge N ajoutée goutte à goutte en un temps de 1 heure. Le chauffage à 81°C et l'agitation ont été maintenus pendant un temps supplémentaire de 30 minutes. 10 g du liquide retournant du condenseur au ballon ont été prélevés et utilisés pour dissoudre une quantité supplémentaire de 3 g d'azobisisobutyronitrile. La solution obtenue a été introduite dans le ballon, puis le chauffage et l'agitation ont été maintenus pendant un temps supplémentaire de 30 minutes. Finalement, on a éliminé par distillation une quantité d'éthanol suffisante pour obtenir une dispersion à pH 6,9 contenant 51 % en poids de particules solides ayant une moyenne numérique des diamètres de 231 nm. Cette dispersion a été ensuite utilisée pour préparer une peinture destinée à l'Exemple 19.

Les particules étaient des particules d'un copolymère comprenant 43,2 % en poids de méthacrylate de

méthyle, 50,7 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle et 6,2 % en poids de MeOPeGMA, copolymère qui possédait une Tg de -15°C et une moyenne pondérale des poids moléculaires de 68 000. La dispersion était très stable en présence d'un
5 cosolvant organique et, en particulier, elle n'a pas coagulé lorsqu'elle a été mélangée à du MHP pour produire une seconde dispersion contenant 33 % en poids de particules dans un mélange à poids égaux d'eau et de MHP.

Préparation de peintures pour les Exemples 17, 18 et 19

10 Les charges suivantes ont été préparées :

Charge O

Une solution comprenant 42,5 % en poids de MHP servant de solvant et 57,5 % en poids d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié neutralisé
15 produit suivant le mode opératoire de l'Exemple 2.

Charge P

Un mélange consistant en 51 g de Charge O et 41 g de la dispersion de particules préparée pour l'utilisation dans l'Exemple 18.

20 **Charge Q**

Un mélange consistant en 51 g de Charge O et 41 g de la dispersion de particules préparée pour l'utilisation dans l'Exemple 19.

61,5 g de pigment au dioxyde de titane ont été
25 ajoutés à 60 g de Charge O et ont été soumis à une agitation à grande vitesse pour produire une charge de broyage constituée de particules de dioxyde de titane dans la solution de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié neutralisé dans le MHP. Ce mode opératoire a
30 été mis en oeuvre à trois reprises pour produire trois charges de broyage, chaque charge étant destinée à être utilisée dans chacun des Exemples 17, 18 et 19. Dans l'Exemple 17, la charge de broyage a été mélangée à une quantité supplémentaire de 51 g de charge O. Dans les
35 Exemples 18 et 19, la charge de broyage a été mélangée à la

totalité de la charge P (Exemple 18) ou bien à la totalité de la charge Q (Exemple 19). Dans la totalité des trois Exemples, les mélanges ainsi obtenus ont été agités chacun conjointement avec 1,7 g de siccatif à base d'octoate de cobalt. Finalement, 106 g d'eau ont été agités dans chaque mélange, ce qui a donné une peinture brillante ayant une viscosité par la méthode au cône et à la plaque de 0,34 à 0,36 Pa.s.

On a appliqué chacune des peintures à une plaque de verre à 20°C et à une humidité relative de 50 % et on l'a laissée sécher pendant 24 heures.

Le brillant spéculaire des trois revêtements secs a été ensuite mesuré suivant l'essai ASTM D523 en utilisant la lumière réfléchie à un angle de 20°C par rapport à la perpendiculaire du revêtement sec. Les résultats suivants ont été obtenus :

	Exemple	Brillant
	17 (en l'absence de particules)	63
	18 (avec particules)	73
20	19 (avec particules)	74

Il a été trouvé également que des peintures préparées conformément aux Exemples 18 et 19 possédaient une résistance améliorée aux taches d'eau (Procédé B). Les trois peintures présentaient toutes un bon chevauchement au bout d'un temps de 8 minutes.

EXEMPLE 20

Brillant amélioré obtenu par l'utilisation d'une matière insoluble en particules "Ropaque"

Le brillant d'une peinture auto-oxydable à base d'eau, séchant à l'air, a été amélioré par l'incorporation d'une matière organique insoluble en particules "Ropaque", de la manière suivante :

Premièrement, une charge de broyage a été préparée en introduisant 16,5 parties en poids d'un copolymère d'acide carboxylique totalement neutralisé,

légèrement alcalin, dans un bidon métallique de 2,5 litres. La solution neutralisée a été obtenue en prenant une solution non neutralisée consistant en 42,5 % en poids de MHP servant de solvant et 57,5 % en poids d'un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié produit
5 suivant le mode opératoire de l'Exemple 2 et en ajoutant une quantité d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'hydroxyde de sodium juste suffisante pour neutraliser 105 % des groupements acide carboxylique, de manière à
10 parvenir à une neutralisation totale, plus un excès de 5 % de substance alcaline. La solution a été agitée à 1000 tr/min, puis 18,7 parties de dioxyde de titane du type rutile de qualité pour pigment ont été ajoutées en un temps de 5 minutes, temps pendant lequel l'agitation a été portée
15 à 1500 tr/min. Puis, une fois terminée l'addition du dioxyde de titane, 0,07 partie d'agent antimousse "Dispelair" CF246 (disponible auprès de Blackburn Chemicals, Whitebirk Industrial Estate, Blackburn, Angleterre) a été ajoutée et l'agitation a été maintenue à
20 1500 tr/min pendant un temps supplémentaire de 30 minutes pour produire la charge de broyage finie.

28,6 parties d'agent thixotrope ont été ajoutées à la charge de broyage et le mélange a été agité à 250 tr/min. Puis 9,7 parties de la dispersion produite par
25 addition de la charge N à la charge M aux fins de l'Exemple 19 ont été ajoutées, suivies par 9,6 parties de particules de polymère "Ropaque" OP62, puis 0,53 partie de la solution de siccateur au cobalt utilisée dans les Exemples 17 à 19, 0,02 partie d'un agent anti-émulsionnant
30 breveté, 0,07 partie de "Dispelair" CF 246 et, finalement, environ 16,2 parties d'eau, la quantité précise d'eau étant ajustée dans ce cas pour garantir l'obtention d'une peinture possédant une viscosité par la méthode au cône et à la plaque de 0,27 Pa.s. La moyenne numérique des
35 diamètres des particules de "Ropaque" OP62 était égale à

500 nm.

La peinture a été appliquée à un substrat et, au bout de 24 heures, elle s'est révélée posséder un facteur de brillance (tel qu'il est mesuré dans les Exemples 17 à 19) de 83 % et une résistance aux taches d'eau comparable à celle obtenue dans les Exemples 18 et 19. La peinture présentait un bon chevauchement au bout d'un temps de 8 minutes.

EXEMPLE 21

10 Utilisation de cations ammonium

Le mode opératoire de l'Exemple 2 a été répété, sauf que le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié a été neutralisé au moyen d'une solution aqueuse d'ammoniac, au lieu d'hydroxyde de sodium. La composition de revêtement obtenue a été soumise à l'essai de décoloration décrit précédemment. La variation de la valeur B CIELAB obtenue était égale à 6,7, comparativement à la valeur de 3,0 lorsque l'ion neutralisant était l'ion sodium. A d'autres égards, la composition était similaire aux compositions neutralisées par des ions du Groupe 1.

EXEMPLE COMPARATIF, I

Inaptitude du produit d'addition acide gras de l'huile de lin - méthacrylate de glycidyle comme produit de remplacement total de l'éther d'allylglycidyle

25 Une tentative d'utilisation d'un produit d'addition d'acide gras d'huile de lin renfermant 21,3 % en poids de méthacrylate de glycidyle, comme produit de remplacement total de l'éther d'allylglycidyle, a été effectuée. Tout d'abord, le produit d'addition a été préparé de la manière suivante :

35 240 g d'acide gras d'huile de lin ont été ajoutés à 213 g de méthacrylate de glycidyle, conjointement avec 3,2 g d'hydroxyde de benzyltriméthylammonium servant de catalyseur de condensation. Le mélange a été chauffé à 130°C pendant environ 4 heures, ce qui a provoqué la

formation du produit d'addition. Ce produit s'est révélé avoir un indice d'acide de 10,2 mg de KOH/g de produit d'addition et un indice d'époxyde de 2,9 mg de KOH/g de produit d'addition. Ce produit d'addition a été utilisé
5 dans une copolymérisation de la manière suivante :

387 g de MHP ont été chauffés à 120°C au reflux. Puis on a ajouté au MHP au reflux un mélange consistant en 173 g du produit d'addition précité, 36,5 g d'acide acrylique, 301 g de méthacrylate de méthyle, 301 g
10 d'acrylate d'éthyle et 24,4 g d'azobis-isobutyronitrile servant d'initiateur de copolymérisation (demi-vie à 125°C égale à 0,76 minute). Le mélange a été ajouté lentement en un temps de 3 heures, puis le milieu réactionnel a été maintenu au reflux à 120°C pendant un temps supplémentaire
15 de 30 minutes. Une quantité supplémentaire de 8,1 g d'initiateur a été ensuite ajoutée en six charges égales à des intervalles de 10 minutes et, finalement, le mélange réactionnel (encore au reflux à 120°C) a été maintenu pendant un temps supplémentaire de 45 minutes. On a obtenu
20 un copolymère qui contenait 21,3 % en poids du produit d'addition et possédait un indice d'époxyde de 2,7 mg de KOH/g de produit d'addition.

Le copolymère a été obtenu sous forme d'une solution très visqueuse qui a nécessité une dilution avec
25 une quantité supplémentaire de MHP afin de permettre sa neutralisation totale. En conséquence, 50 g de la solution de copolymère obtenue ci-dessus ont été dilués avec 11,6 g de MHP, puis neutralisés par addition de 8,5 g d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'hydroxyde de sodium. La
30 solution était encore trop visqueuse pour pouvoir être utilisée comme composition de revêtement, probablement en raison de la nature extrêmement hydrophobe des groupements de l'huile de lin. En conséquence, une tentative a été effectuée pour diluer davantage la solution par addition de
35 55,1 g d'eau, pour produire une composition ayant une

teneur en matières solides seulement égale à 28 % en poids. La dilution a provoqué la précipitation du copolymère dans la solution, ce qui a donné un milieu partiellement gélifié ne pouvant être utilisé comme peinture brillante.

- 5 La composition partiellement gélifiée a été soumise à l'essai de résistance aux taches d'eau (Procédé A) et s'est révélée avoir une résistance à l'eau correspondant au degré d'évaluation "mauvaise" sur l'échelle utilisée sur le Tableau 4. Des tentatives pour améliorer la
- 10 résistance à l'eau par l'utilisation d'une plus forte concentration du produit d'addition (à savoir 30 % en poids) ont eu pour résultat la formation d'une composition totalement gélifiée par dilution avec de l'eau.

REVENDEICATIONS

1. Composition de revêtement auto-oxydable à base d'eau, séchant à l'air, convenant pour l'application aux températures ambiantes, qui comprend de l'eau, une
- 5 faible quantité d'un cosolvant organique miscible à l'eau, un siccatif qui accélère l'auto-oxydation et un copolymère filmogène d'acide carboxylique partiellement estérifié qui est au moins partiellement neutralisé par des cations monovalents, caractérisée en ce que
- 10 a) le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié comprend
- (i) une portion constituant le squelette pouvant être obtenue à partir d'un prépolymère, prépolymère qui possède une moyenne pondérale
- 15 du poids moléculaire inférieure à 30 000 et qui peut être à son tour obtenu par copolymérisation de monomères non acides copolymérisables avec un monomère acide monocarboxylique insaturé et/ou de l'acide itaconique, monomères
- 20 acides qui, lorsqu'ils sont copolymérisés, fournissent des groupes acide carboxylique au prépolymère, et
- (ii) 15 à 38 % en poids (sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique
- 25 partiellement estérifié, avant neutralisation) de groupements 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou de leurs analogues 2-alkylallylique et/ou butylique (c'est-à-dire de
- 30 formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}=\text{CR}_2$ dans laquelle R représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_8 et n est égal à 1 ou 2), au moyen desquels certains, mais non la totalité, des groupes acide carboxylique du prépolymère sont estérifiés, ce qui engendre le copolymère
- 35 d'acide carboxylique partiellement estérifié,

et

b) 1'indice d'acide du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, avant neutralisation, est compris dans l'intervalle de 25 à 60 mg de KOH/g de
5 copolymère partiellement estérifié non neutralisé.

2. Composition de revêtement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la nature du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est telle que, lors d'une mesure à 60°C dans une solution
10 comprenant 90 % en poids de copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié non neutralisé et 10 % en poids de 1-méthoxy-2-hydroxypropane au moyen d'un rhéomètre oscillant à plaques parallèles, le copolymère possède une Viscosité Dynamique en Solution de 1 à 500 Pa.s.

15 3. Composition de revêtement suivant la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que le prépolymère duquel la portion constituée par le squelette peut être dérivée possède une moyenne pondérale du poids moléculaire (M_p) d'au moins 3000 et, de préférence,
20 ce, une distribution des poids moléculaires telle que le rapport M_p/M_n (dans lequel M_n représente la moyenne numérique du poids moléculaire) soit compris dans l'intervalle de 2 à 4.

4. Composition de revêtement suivant l'une
25 quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend 2 à 25 % en poids (sur la base du poids d'eau et de cosolvant) d'un cosolvant organique, de préférence le 1-méthoxy-2-hydroxypropane.

5. Composition de revêtement suivant l'une
30 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère neutralisé comprend une quantité d'un cation monovalent, choisi de préférence entre des cations de métaux du Groupe 1, suffisante pour neutraliser au moins 75 % en poids des groupes acide carboxylique non estérifiés
35 du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié,

le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié étant de préférence totalement neutralisé.

6. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que
5 le prépolymère comprend 20 à 50 moles % (sur la base du prépolymère) d'un monomère acide monocarboxylique copolymérisé ou 10 à 25 moles % d'un monomère acide itaconique copolymérisé.

7. Composition de revêtement suivant l'une
10 quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la portion constituant le squelette peut être dérivée d'un prépolymère qui peut être à son tour obtenu par copolymérisation de monomères, comprenant des monomères acides
15 choisis entre l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide itaconique, ledit prépolymère comprenant de préférence 10 à 70 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères non acides copolymérisés, du type qui produirait un homopolymère ayant une Tg (température de transition
20 vitreuse) inférieure à -10°C , monomères choisis avantageusement entre les acrylates de méthyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle et de butyle et les esters vinyliques d'un mélange d'acides à chaîne ramifiée contenant 10 atomes de carbone, ou bien, de préférence, jusqu'à 55 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères non acides copolymérisés,
25 du type qui produirait un homopolymère ayant une Tg supérieure à 30°C , ces monomères étant choisis avantageusement entre le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le styrène.

8. Composition de revêtement suivant l'une
30 quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le prépolymère comprend également jusqu'à 10 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères hydrophiles, choisis de préférence entre l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylamide, le méthacrylamide et des méthacrylates d'alkoxypoly-
35 éthylèneglycols.

9. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié, s'il est totalement non neutralisé, posséderait une Tg
5 de -10°C à 15°C.

10. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la nature du copolymère partiellement estérifié est telle que, lorsque le copolymère est totalement neutralisé par
10 des cations sodium, il est soluble au moins dans la mesure où une solution comprenant 25 % en poids de groupements anioniques dérivés du copolymère et 75 % en poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de 1-méthoxy-2-hydroxypropa-
ne (MHP) (dans lequel le pourcentage est basé sur la somme
15 des poids des groupements anioniques, de l'eau et du MHP) apparaîtrait limpide à l'oeil nu après un entreposage de la solution au repos pendant 48 heures à 20°C et posséderait de préférence, après un repos de 48 heures à 20°C, une lecture de turbidité au néphélomètre inférieure à 80 unités
20 de turbidité au néphélomètre.

11. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la composition comprend également une matière organique polymérique insoluble dispersée, la moyenne numérique du
25 diamètre des particules étant comprise dans l'intervalle de 500 à 2000 nm.

12. Composition de revêtement à base d'eau, auto-oxydable, séchant à l'air, convenant pour l'applica-
tion aux températures ambiantes, caractérisée en ce qu'elle
30 comprend

- a) de l'eau
- b) une faible quantité d'un cosolvant organique
- c) un siccatif qui catalyse l'auto-oxyda-
35 tion,

- d) un copolymère d'acide carboxylique auto-oxydable au moins partiellement neutralisé par des cations monovalents, et
- e) des particules dispersées d'une matière organique polymérique insoluble, dans laquelle
- i) la matière insoluble est liée chimiquement à des molécules hydrophiles qui aident au moins les particules à former une dispersion stable dans la composition de revêtement, molécules hydrophiles qui contiennent chacune un groupement hydrophile et un groupement qui se lie à la matière organique polymérique, et
- ii) la moyenne numérique du diamètre des particules est comprise dans l'intervalle de 50 à 2000 nm.

13. Composition de revêtement suivant la revendication 11 ou la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle contient 10 à 50 % en poids des particules, sur la base de la somme des poids des particules et des groupements anioniques du copolymère neutralisé.

14. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que la matière organique polymérique insoluble possède une moyenne pondérale du poids moléculaire d'au moins 30 000.

15. Composition de revêtement suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que la moyenne numérique des diamètres des particules de la matière organique polymérique est comprise dans l'intervalle de 50 à 1000 nm, de préférence de 100 à 800 nm.

16. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que la matière organique polymérique insoluble comprend des monomères hydrophiles copolymérisés dérivés de molécules hydrophiles renfermant un groupement polymérisable, de

préférence de molécules hydrophiles contenant des doubles liaisons carbone-carbone, molécules choisies de préférence entre des méthacrylates d'alkoxy-polyéthylène-glycol ou un produit de réaction d'éther triallylique de pentaérythritol, d'oxyde de butylène et d'oxyde d'éthylène.

17. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que les particules contiennent chacune un ou plusieurs vides.

18. Copolymère filmogène d'acide carboxylique partiellement estérifié, caractérisé en ce que

a) le copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié comprend

(i) une portion servant de squelette, pouvant être dérivée d'un prépolymère, prépolymère qui possède une moyenne pondérale du poids moléculaire inférieure à 30 000 et qui peut être à son tour obtenue par copolymérisation de monomères non acides copolymérisables avec un monomère acide monocarboxylique insaturé et/ou un monomère acide itaconique, monomères acides copolymérisés qui fournissent des groupes acide carboxylique au prépolymère, et

(ii) 15 à 38 % en poids (sur la base du poids du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié) de groupes 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ou de leurs analogues 2-alkylallylique et/ou butylique (c'est-à-dire $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CR}=\text{CR}_2$ dans lequel R représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_8 et n est égal à 1 ou 2), au moyen desquels certains, mais non la totalité, des groupes acide carboxylique du prépolymère sont estérifiés, ce qui engendre les copolymères acide carboxylique partiellement estérifiés, et

b) l'indice d'acide du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est compris dans l'intervalle de 25 à 60 mg de KOH/g de copolymère partiellement estérifié.

5 19. Copolymère partiellement estérifié suivant la revendication 18, caractérisé en ce que la nature du copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié est telle que, lors de la mesure à 60°C dans une solution comprenant 90 % en poids de copolymère d'acide carboxylique
10 partiellement estérifié non neutralisé et 10 % en poids de 1-méthoxy-2-hydroxypropane en utilisant un rhéomètre oscillant à plaques parallèles, le copolymère possède une Viscosité Dynamique en Solution de 1 à 500 Pa.s.

20. Copolymère partiellement estérifié suivant
15 la revendication 18 ou la revendication 19, caractérisé en ce que le prépolymère duquel la portion constituant le squelette peut être dérivé possède une moyenne pondérale du poids moléculaire (M_p) d'au moins 5000 et, de préférence, une distribution des poids moléculaires telle que le
20 rapport M_p/M_n (dans lequel M_n représente la moyenne numérique du poids moléculaire) soit compris dans l'intervalle de 2 à 4.

21. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en
25 ce que le prépolymère comprend 20 à 50 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères acide monocarboxylique copolymérisés ou 10 à 25 moles % de monomères acide itaconique copolymérisés, monomères choisis de préférence entre l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide
30 crotonique.

22. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que le prépolymère comprend 10 à 70 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères non acides copolymérisés,
35 du type qui produirait un homopolymère ayant une T_g

inférieure à -10°C , monomères choisis de préférence entre les acrylates de méthyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle et de butyle et les esters vinyliques d'un mélange d'acides à chaîne ramifiée contenant 10 atomes de carbone.

5 23. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que le prépolymère comprend 0 à 55 moles % (sur la base du prépolymère) de monomères non acides copolymérisés, du type qui produirait un homopolymère ayant une T_g supérieure
10 à 30°C , monomères choisis de préférence entre le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le styrène.

24. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le prépolymère comprend également jusqu'à 10 moles %
15 (sur la base du prépolymère) de monomères hydrophiles, choisis de préférence entre l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylamide, le méthacrylamide et des méthacrylates d'alkoxypolyéthylèneglycols.

25. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisé en ce que le copolymère, s'il est totalement non neutralisé, posséderait une T_g de -10°C à 15°C .

26. Copolymère partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 25, caractérisé en ce que la nature du copolymère partiellement estérifié est
25 telle que, lorsque le copolymère est totalement neutralisé par des cations sodium, il est soluble au moins dans la mesure où une solution comprenant 25 % en poids de groupements anioniques dérivés du copolymère et 75 % en
30 poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de 1-méthoxy-2-hydroxypropane (MHP) (dans lequel le pourcentage est basé sur la somme des poids des groupements anioniques, de l'eau et du MHP), apparaîtrait limpide à l'oeil nu après un entreposage de la solution au repos pendant 48 heures à
35 20°C , et posséderait, de préférence, après un entreposage

au repos pendant 48 heures à 20°C, une lecture de turbidité au néphélomètre inférieure à 80 unités de turbidité au néphélomètre.

27. Peinture, vernis, teinture à bois ou agent
5 de conservation du bois, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, ou bien un copolymère d'acide carboxylique partiellement estérifié suivant l'une quelconque des revendications 18 à 26.