

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 745 577

(21) N° d'enregistrement national : **96 02710**

(51) Int Cl⁶ : C 08 G 18/72, C 08 G 18/08, C 09 D 175/04, B 01 F 17/42, 17/14

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.02.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.09.97 Bulletin 97/36.

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

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

(72) Inventeur(s) : JEANNETTE THIERRY, LYOTIER ARNAUD et NABAVI MINOU.

(73) Titulaire(s) : .

(74) Mandataire :

(54) COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR PROCEDE D'UTILISATION LEUR UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS ET REVETEMENT AINSI OBTENU.

(57) La présente invention a pour objet une composition à base d'isocyanate(s), avantageusement non masqué(s).

Cette composition se définit en ce qu'elle comporte un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol d'au moins 1, avantageusement d'au moins 5 unités éthylènyloxyles.

Application à la synthèse organique.

FR 2 745 577 - A1



COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR PROCEDE
D'UTILISATION LEUR UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS
ET REVETEMENTS AINSI OBTENUS.

5 La présente invention a pour objet des compositions à base d'isocyanate. Elle vise également leur procédé d'utilisation, leur utilisation pour réaliser des revêtements et revêtements ainsi obtenus. Elle concerne plus particulièrement les compositions (auto)dispersibles en phase aqueuse.

10 Pour mieux comprendre l'invention il a paru opportun de faire les rappels suivants.

 Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type d_n où n est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification.

15 Cette notation représente la taille de particule telle que $n\%$ (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à ladite taille.

 Dans la suite de la description, on utilisera l'indice de polydispersité, lequel est défini comme

20 $I = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$

 Dans l'activité des peintures et des vernis, on utilise largement les diisocyanates notamment les alcoylène diisocyanates (par exemple ceux vendu sous la marque Tolonate) et leurs dérivés de type biuret ou leurs trimères.

25 Toutefois, deux problèmes restent à ce jour incomplètement résolus, à savoir :

- l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique et néfaste pour l'environnement ;
 - la nécessité de mettre sur le marché des produits non volatils qui a
- 30 conduit à alourdir les molécules et ce en oligomérisant les diisocyanates ; cette solution n'est pas satisfaisante car elle utilise une fonction élaborée, donc chère, pour résoudre le problème.

 Pour réaliser des films de peintures ou de vernis, on mélange d'une part

35 une dispersion, ou une émulsion, contenant l'isocyanate qui peut être bloqué et d'autre part une dispersion ou une solution de polyol.

 Le mélange des dispersions pouvant également contenir des pigments et des charges est alors déposé sur un support sous forme d'un film à l'aide des

techniques classiques de mise en oeuvre des peintures industrielles. Lorsque la préparation contient des isocyanates bloqués, l'ensemble film plus support est cuit à une température suffisante pour assurer le déblocage des fonctions isocyanates et la condensation de celles-ci avec des groupements hydroxyles des particules de polyol.

L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'entre eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui se substituent aux techniques en milieu solvant pour pallier les inconvénients afférents aux solvants.

Une des solutions les plus souvent utilisées réside dans l'utilisation d'émulsions ou de dispersions dans l'eau. En raison de la réactivité de l'eau avec les isocyanates, cette solution est surtout utilisée pour les isocyanates masqués.

Lorsque l'on utilise des isocyanates non ou incomplètement masqués, la durée pendant laquelle ils sont utilisables reste inférieure à quelques heures, En général une ou deux heures.

Aussi est-il important de ne pas rencontrer de difficulté lors de la mise en émulsion ou en dispersion des isocyanates.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une composition qui permette par mélange dans l'eau, d'obtenir une émulsion sans qu'il soit pour cela nécessaire d'utiliser des techniques et/ou des installations spécifiques.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition du type précédent qui ne perturbe pas les opérations de revêtement.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition du type précédent dont la teneur en solvant soit inférieure à 1/5, avantageusement à 1/10, en masse de ladite composition.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'une composition à base d'isocyanate(s), avantageusement non masqué(s), où elle comporte au moins un composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol d'au moins 1, avantageusement d'au moins 5 unités éthylènyloxy ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$).

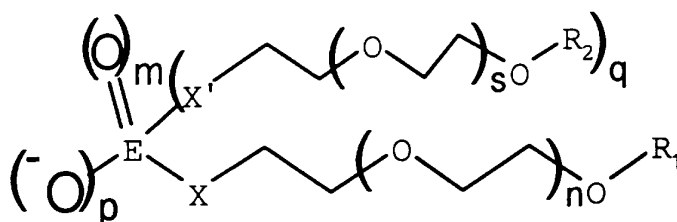
Selon la présente invention, ledit composé peut-être utilisé seul, ou en mélange avec un ou plusieurs agents tensioactifs. Ces derniers peuvent être des agents répondant aussi à l'obligation ci-dessus de comporter une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol d'avantageusement au moins 5 unités éthylènyloxy. Ces éventuels agents tensioactifs peuvent

également être choisis parmi d'autres composés ioniques [notamment sulfate ou phosphate d'aryle(s) et/ou d'alcoyle(s) (bien entendu aryle englobe notamment les alcoylaryles et alcoyle englobe notamment les aralcoyles), les aryl- ou alcoyl--phosphonate, -phosphinate, , sulfonate, sel d'acide gras et/ou zwitterionique] et
 5 parmi les composés non-ioniques ceux bloqué en bout de chaîne ou non.

Avantageusement ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit fragment de chaîne polyéthylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.

10 Ladite partie lipophile est en général choisie parmi les groupes alcoyles [dans la présente description **ALCO-yle** est pris dans son sens étymologique de reste hydrocarboné d'un **ALCO-ol** après ignorance de la fonction alcool (ou ol)] ; et aryles.

Avantageusement ledit composé répond à la formule I suivante.



15

où q représente zéro ou 1 ;

où p représente ou, avantageusement, un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

20 où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;

25 où s est un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

où n est un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

30 où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes des rangs atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes ;

5 Le radical divalent X est avantageusement choisi parmi les radicaux divalents constitués par :

- 10

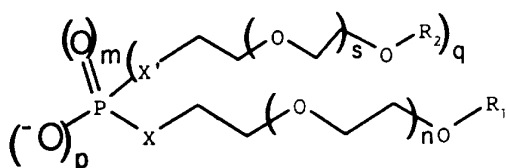
15

20

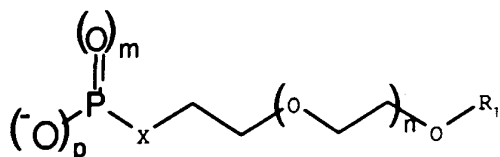
25

$$\text{-(O)}_p\text{-E}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{m} \end{matrix}\text{-X-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{)}_n\text{-O-R}_1$$

dans ce dernier cas la formule (I) devient la formule (II) :



avec lorsque q est zéro :



- 5 • où p représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire
comprenant les bornes) ;
- où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire
comprenant les bornes) ;
- où la somme p + m + q est au plus égale à trois ;
- où la somme 1 + p + 2m + q est égale à trois ou à cinq ;
- 10 • où X et X', semblables ou différents, représentent un bras comportant au plus
deux chaînons carbonés ;
- où n et s, semblables ou différents, représentent un entier choisi entre 5 et 30
avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles
fermés c'est à dire comprenant les bornes) ; où R₁ et R₂, semblables ou
15 différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi
parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués notamment par
atome d'halogène notamment fluor.

20 La classification périodique des éléments utilisée dans la présente demande
est celle du supplément au Bulletin de la Société Chimique de France, janvier
1966, n° 1.

La fonctionalisation éventuelle des alcoylènes et notamment méthylènes (X
et X') est faite par des fonctions hydrophiles (amines tertiaires et autre fonctions
anionique y compris celles qui sont décrites ci-dessus [EO_m (O⁻)_p]).

25 Le contre-cation est avantageusement choisi parmi les cations minéraux
monovalents et les cations organiques et leurs mélanges, le plus souvent
ammoniums, en général issus d'une amine, Avantageusement tertiaire.
Avantageusement, on évite que l'amine présente un hydrogène réactif avec la
fonction isocyanate. D'où la préférence vis-à-vis des amines tertiaires.

30 Le pKa des cations (ammonium ou minéraux) est avantageusement compris
entre 8 et 12.

Le rapport massique entre les composés tensioactif (y compris ledit
composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne
polyéthylène glycol) et les isocyanates est avantageusement compris entre 4 et
10

La composition peut comporter en outre un catalyseur avantageusement latent (libérable par action des agents extérieurs, par exemple rayonnement visible ou U.V., oxygène).

La composition d'isocyanate selon l'invention peut comporter après mise en
5 dispersion ou émulsion dans une phase aqueuse, une teneur en eau de 10 à 70%. L'émulsion est une émulsion huile dans eau.

La phase aqueuse de l'émulsion, sert en général de vecteur des co-réactifs polycondensables avec les fonctions isocyanates et comporte alors des composé
présentant des fonctions à hydrogènes réactifs, en général un ou plusieurs
10 polyols.

Ce polyol est un polymère qui contient au moins 2 groupements hydroxyles (phénol ou alcool) ayant avantageusement un taux d'hydroxyle entre 0,5 et 5, avantageusement entre 1 et 3 % (en masse).

Le squelette du polymère peut être de nature chimique diverse notamment
15 acrylique, polyester, alkyde, polyuréthane.

Il peut comporter des groupements carboxyliques ou sulfoniques ou pas de groupement ionique.

Le polyol peut déjà être en milieu aqueux ou hydrosoluble ou hydrodispersable.

Il peut s'agir d'une solution aqueuse (qui peut notamment être obtenue
20 après neutralisation des groupements ioniques) ou d'une émulsion du polymère dans l'eau ou d'une dispersion de type latex.

Le polyol est avantageusement un latex de taille nanométrique présentant les caractéristiques suivantes :

25 d_{50} compris entre 15 et 60 nm, avantageusement entre 20 et 40 nm
fonction carboxylate de 0,5 à 5 % en masse
fonction ol : entre 1 et 4 % avantageusement entre 2 et 3 %
taux de solide : entre 25 et 40 %
un d_{80} inférieur à 1 micromètre

30 Le rapport molaire entre les fonctions isocyanates libres et les fonctions hydroxyle est compris entre 0,5 et 2,5, avantageusement entre 0,8 et 1,6, avantageusement entre 1 et 1,4.

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit
35 composés comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est le plus souvent au plus égal à 1/3 avantageusement au plus égal à environ 20%, de préférence à environ 10 %. (dans la présente description le terme "environ" est employé pour mettre en exergue le fait que,

lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf bien entendu s'il en est précisé autrement).

5 Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est avantageusement supérieur à 1 %, de préférence à 2 %.

Ainsi le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et ledit composé comportant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol est avantageusement compris entre 2 % et 20 %, de
10 préférence entre 4 et 10 %.

Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, après mise en dispersion ou émulsion, la somme des teneurs en la ~~somme~~ en masse du ou des isocyanates, des émulsifiant et des polyols dans l'eau varie de 30 à 70 %.

15 Les isocyanates visés par l'invention comporte notamment les composés détaillés ci après :

Ces composés peuvent contenir les structures courantes dans ce domaine par exemple à savoir celle de type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidine dione, encore appelée dimère, des structures biuret ou
20 allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Ainsi que déjà mentionné ci-dessus, les isocyanates concernés peuvent être des mono-, di- voire poly-isocyanates. Ces dérivés peuvent contenir des structures de type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidine
25 dione, encore appelée dimère, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Les isocyanates monomères peuvent être :

aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques, tels que :

30 • les polyméthylènediisocyanates et notamment l'hexaméthylène diisocyanate ;
• l'isophorone diisocyanate ;
• les arylènedialcoylènediisocyanates (tel que $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$) ;
ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate.

35

Les polyisocyanates préférés visés par la technique de l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci après sont remplies :

- au moins une, avantageusement deux, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3).
- 5
- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autre terme il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ;
- 10
- tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés (sp^3), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ;
- 15
- sont en particulier bien adaptés ceux qui présentent au moins en partie un squelette isocyanurique ou biuret (que ce squelette soit issu d'un seul ou de plusieurs monomères, voir ci-dessous) et plus précisément des structures de type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidinedione, encore appelée dimère, des structures biuret ou allophanate ou une
- 20
- combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.
- Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds c'est à dire qu'ils comportent au moins 4 fonctions isocyanates, les deux premières conditions deviennent :
- 25
- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3).
- 30
- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autre terme il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes.
- 35
- Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui permette de réaliser la mise en émulsion de la composition visée ci dessus lorsqu'elle ne contient pas d'eau.

Ce but et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de mise en émulsion qui comporte au moins l'étape suivante :

- ajout, avantageusement sous agitation très modérée, des ou de l'isocyanate dans le mélange polyol + eau.

5 Cette agitation est de préférence manuelle ou mécanique.

Cette mise en émulsion est avantageusement menée à une température inférieure à 50°C, de préférence à l'ambiante.

On peut réaliser un ajustement du pH (pour atteindre une valeur comprise entre 3 et 11) lors de la mise en émulsion.

10 Selon une variante avantageuse de la présente invention, les pigments sont dispersés dans le ou les polyols avant l'addition de l'isocyanate.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé d'application de la composition à base d'isocyanate pour former un revêtement.

15 Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé comportant l'application d'une couche de préparation (c'est-à-dire de composition selon l'invention comportant la phase aqueuse et les constituants de la couche) dont l'épaisseur avant séchage est comprise entre 10 et 400 micromètres avantageusement entre 50 et 200 correspondant après séchage à une épaisseur comprise entre 5 et 150 micromètres, avantageusement entre 20
20 et 80 micromètres.

Selon une mise en oeuvre avantageuse, ce procédé comporte un séchage de 20°C à 60°C pendant une durée pouvant aller de 1/4 à 24 heures.

Avantageusement ce séchage a lieu en présence d'un solvant pour aider à l'élimination de l'eau.

25 Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, l'application est menée par pulvérisation.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 - préparation du mélange 1

30 on mélange 165g de tolonate[®] HDT avec 24g d'acétate de butyle et 13g de Rhodafac[®] RE610 (mélange de mono- et de diesters phosphorique selon la formule II) et 3g de triéthylamine. Ce mélange est agité à l'aide d'une pale cadre ou défloculeuse pendant 5 minutes à 100 tours/minute. Ce mélange a une viscosité de 0,84 Pa.s. à 20°C et une coloration inférieure à 100 APHA.

35 **Exemple 2** - préparation du mélange 2

le mélange a la même composition que le mélange 1 mais le tolonate[®] HDT est remplacé par le tolonate[®] HDT-LV.

La viscosité de ce mélange est de 0,476Pa.s. à 20°C et une coloration inférieure à 100 APHA.

Exemple 3 - préparation du mélange 3

- 5 le mélange est fait avec 92g de tolonate[®] HDT et 10g de Rhodafac RE610 et 2,3g de triéthylamine. La viscosité de ce mélange est de 5,2 Pa.s. à 20°C et la coloration inférieure à 100 APHA.

Exemple 4 -

- 10 30g du mélange 1 est ajouté à 20g d'eau. Le mélange est agité à l'aide d'une pale cadre à 250 tours/min pendant 5 minutes. On obtient ainsi une émulsion dont la granulométrie moyenne est 1,2µm. La taille des gouttes d'émulsion reste stable pendant 30 heures à un pH situé entre 3 et 9.

Exemple 5

- 15 30g du mélange 3 est ajouté à 20g d'eau. L'émulsion est préparée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 4. La taille moyenne des gouttes est de 1,1 µm.

Exemple 6

- 20 30g d'un mélange HDT-LV / acétate de butyle (même rapport pondéral que dans l'exemple 2) est ajouté à 20 g d'eau. L'émulsion est préparée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 4. On obtient ainsi une émulsion grossière dont la taille moyenne est supérieure à 5µm et donc difficile à caractériser.

Exemple 7

- 25 On mélange 165g de tolonate[®] HDT avec 13 g de Rhodocal[®] AT60. Ce mélange est agité à l'aide d'une pale cadre à 100 tours/min. pendant 5 minutes. 10g de ce mélange est ajouté à 90 g d'eau sous agitation à l'aide d'une pale cadre à 400 tours/min. pendant 10 minutes. Ensuite le produit est analysé, il est constitué de deux phases, l'une riche en huile et l'autre riche en eau mais il n'y a pas formation d'une émulsion homogène.
- 30

Exemple 8

- 35 On mélange 83 g de tolonate[®] HDB avec 6g de Rhodafac[®] PA17 et 1,2g de triéthylamine et 10g d'acétate de butyle. Ce mélange est homogénéisé à l'aide d'une pale cadre à 100 tours/min. pendant 5 minutes.

10 g de ce mélange est ajouté à 90 g d'eau sous agitation à l'aide d'une pale cadre à 200 tours/min. pendant 5 minutes. L'émulsion obtenue présente une granulométrie centrée autour de 3,5µm.

5 **Exemple 9**

on mélange 83g de tolonate® HDT avec 6g de Rhodafac® PA17 et 1,2g de triéthylamine et 10g d'acétate de butyle. Ce mélange est homogénéisé à l'aide d'une pale cadre à 100 tours/min. pendant 5 minutes.

10 10 g de ce mélange est ajouté à 90 g d'eau sous agitation à l'aide d'une pale cadre à 200 tours/min. pendant 5 minutes. L'émulsion obtenue présente une granulométrie centrée autour de 0,98µm.

15 **Exemple 10-** Préparation d'un vernis à partir du mélange 1 et d'un polyol commercialisé par la société SC JOHNSON POLYMER sous le nom de JONCRYL® 540.

Ce polyol est une émulsion de copolymères acryliques d'extrait sec 42% et d'indice d'hydroxyle 42 (sur matière sèche).

20 On prépare un vernis par incorporation de 7,3 g du mélange 1 dans 92,7 g de JONCRYL® 540. L'incorporation se fait sous agitation manuelle avec une spatule pendant 10 minutes. Les proportions entre le mélange 1 et le polyol sont telles que le rapport molaire NCO/OH soit égal à 1/1.

Des films de vernis ont été appliqués avec une tige filetée (de façon à avoir une épaisseur sèche de 40µm) 1/2 heure et 4 heures après l'incorporation de l'isocyanate dans le polyol.

25 Les performances obtenues à 1/2 heure et 4 heures de vieillissement du mélange, après 48 heures de séchage à 23°C et 55% d'humidité relative, sont équivalentes et d'un bon niveau : brillance de 89 sous un angle de 20°, résistance à la Méthyl Ethyl Cétone supérieure à 100 aller-retour avec un coton imbibé, dureté pendulaire Persoz égale à 140 s.

30 **Exemple 11** - Préparation d'une peinture blanche brillante à partir du mélange 2 et d'un polyol

35 Une peinture sera constituée de 2 composants : un élément A contenant notamment et le plus souvent majoritairement, le pigment et le polyol, et un élément B constitué uniquement du mélange 2.

Le polyol utilisé dans le présent exemple est celui commercialisé par la société JAGER sous le nom de JAGOTEX® F 313.

Ce polyol est une solution aqueuse d'une résine de copolymères acryliques contenant des groupes acides et hydroxyles. Il est neutralisé avec de la Di Méthyl Ethyl Amine à un pH de 8,5, il a un extrait sec de 45%, un indice d'acide de 60 et un indice d'hydroxyle de 132.

5 100g d'élément A est obtenus par mélange sous agitation poussée (20 minutes à 1000 tours/mn avec une pale défloculeuse) de 49,7 g de JAGOTEX® F 313, de 0,8 g de DISPERBYK® 181 (agent mouillant commercialisé par la société BYK), de 0,3 g de BYK® 022 (agent antimousse commercialisé par la société BYK), de 23,7 g de TITAFRANCE® RL 60 (pigment de bioxyde de titane
10 commercialisé par la société RHONE-POULENC) et de 25,5 g d'eau déminéralisée.

Une peinture est préparée par incorporation sous agitation réduite (environ 300 tours/mn avec pale défloculeuse) de 3,9 g d'élément B (mélange 2) dans le composant A. Ces proportions sont telles que le rapport Pigment/Liant de la
15 peinture soit égal à 0,75/1 et que le rapport NCO/OH dans la peinture soit égal à 1/1.

Des films de peinture ont été appliqués sur des plaques d'acier avec une tige filetée (de façon à avoir une épaisseur sèche de 30µm) 1/2 heure après l'incorporation de l'isocyanate dans le polyol. La durée d'utilisation de la peinture
20 (mélange A + B) est de 3 heures.

Les performances des films, après 48 heures de séchage à 23°C et 55% d'humidité relative, sont d'un bon niveau : brillance de 71 sous un angle de 20° et 84 sous un angle de 60°, résistance à la Methyl Ethyl Cétone supérieure à 100 aller-retour avec un coton imbibé, dureté pendulaire Persoz égale à 100 s, temps
25 de séchage "sec au toucher" égal à environ 3 heures à 23°C et 55 % d'humidité relative.

Exemple 12 - Préparation d'une peinture blanche à partir du mélange de l'exemple 6 et du polyol JAGOTEX® F 313 commercialisé par la société JAGER
30 (cf. Caractéristiques données dans l'exemple 8).

La peinture sera obtenue par mélange d'un élément A contenant le pigment et le polyol, et d'un élément B constitué uniquement du mélange de l'exemple 6.

L'élément A est préparé selon le procédé et la formule de l'exemple 11.

La peinture est préparée par incorporation sous agitation réduite (environ
35 300 tours/mn avec pale défloculeuse) de 3,6 g d'élément B (mélange de l'exemple 6) dans le composant A. Ces proportions sont telles que le rapport Pigment/Liant de la peinture soit égal à 0,75/1 et que le rapport NCO/OH dans la peinture soit égal à 1/1 (conditions identiques à celles de l'exemple 11).

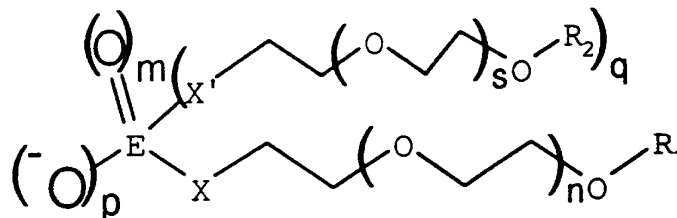
Des films de peinture ont été appliqués dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 11

- 5 Les performances des films, après 48 heures de séchage à 23°C et 55% d'humidité relative, sont médiocres : brillance de 8 sous un angle de 20° et 27 sous un angle de 60° et résistance à la Méthyl Ethyl Cétone inférieure à 10 aller-retour avec un coton imbibé.

La comparaison de cet exemple et de l'exemple 11 montre la potentialisation apportée par la combinaison avec tensioactif Rhodafac RE 610 notamment neutralisé avec la triéthylamine.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition à base d'isocyanate(s), avantageusement non complètement masqué(s), caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un composé présentant une fonction anionique et un fragment de chaîne polyéthylène glycol d'au moins une, avantageusement d'au moins 5 unités éthylènyloxyles.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit composé comporte une partie hydrophile formée de ladite fonction anionique, dudit fragment de chaîne polyéthylène glycol et d'une partie lipophile à base d'un radical hydrocarboné.
- 15 3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ladite partie lipophile est choisie parmi les groupes alcoyles et aryles.
- 20 4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit composé répond à la formule I suivante.



- où q représente zéro ou 1 ;
- où p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire
25 comprenant les bornes) ;
- où m représente zéro ou un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;
- où X et X', semblables ou différents, représente un bras comportant au plus deux chaînons carbonés ;
- 30 où s est un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

où n est un entier choisi entre 1 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;

5 où E est un élément choisi parmi le carbone et les éléments métalloïdes des rangs atomique au moins égal à celui du phosphore et appartenant à la colonne VB ou aux chalcogènes ;

où R_1 et R_2 , semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné, avantageusement choisi parmi les aryles et les alcoyles éventuellement substitués.

10

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le contre cation est une amine, avantageusement tertiaire.

15

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un catalyseur avantageusement latent.

20

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle comporte un polyol présentant les caractéristiques suivantes :

- au moins deux fonctions ol (phénol, ou alcool) ;
- hydrosoluble ou hydrodispersable.

25

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit polyol est un latex de taille nanométrique.

30

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ledit polyol est avantageusement un latex de taille nanométrique présentant les caractéristiques suivantes :

d_{50} compris entre 15 et 60 nm ;
 fonction carboxylate de 0, 5 à 5% en masse
 fonction ol : entre 1 et 3 %
 taux de solide : entre 25 et 40 %
 un d_{80} inférieur à 1 micromètre.

35

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le rapport massique entre les tensioactifs et les isocyanates est au plus égal à 20% et au moins égal à 2 %, avantageusement compris entre 4 et 10 %.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par un d_{80} inférieur à 1 micromètre.
- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la teneur en eau de 10 à 70% huile dans eau.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que teneur en isocyanate + émulsifiant + polyol varie de 30 à 70 %.
- 10 14. Procédé de mise en émulsion d'isocyanate selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il comporte l'étape suivante:
ajout de l'isocyanate dans le mélange polyol + eau.
- 15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que température ambiante inférieure à 50°C.
- 20 16. Procédé de préparation d'un revêtement caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer une composition selon l'une des revendications 1 à 13 comportant une phase aqueuse et au moins un polyol sur une épaisseur de 10 et 400 micromètres avantageusement entre 50 et 200 ; puis à faire sécher.
17. revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 16.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2745577

N° d'enregistrement
nationalFA 532331
FR 9602710

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 367 667 (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;GOODRICH CO B F (US)) 9 Mai 1990 * revendications 1,3,4,6 * * page 2, ligne 43 - page 3, ligne 37 * * page 8, ligne 4 - ligne 23 * ---	1-5,16, 17
X	EP-A-0 004 927 (BAYER AG) 31 Octobre 1979 * revendications 1,2 * * exemples 2,5 * ---	1,16,17
A	WO-A-94 22935 (RHONE POULENC CHIMIE ;DERIAN PAUL JOEL (FR); LANGLOIS BRUNO (FR);) 13 Octobre 1994 * revendications 1,3 * * page 6, ligne 13 - ligne 20 * ---	1
A	DE-A-31 08 537 (BAYER AG) 4 Novembre 1982 * revendications 1-3 * * page 7, ligne 13 - page 9, ligne 21 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08G C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 Novembre 1996		Van Puymbroeck, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		