

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 095 444

21 N° d'enregistrement national : 19 04358

51 Int Cl⁸ : C 08 F 230/08 (2019.01), C 08 F 220/00, 2/22, 8/42,
C 09 D 143/04, 5/00, B 05 D 7/08, B 27 K 3/34

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.04.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.10.20 Bulletin 20/44.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme
— FR.

72 Inventeur(s) : BAZIN Clément, BEURDELEY
Patricia, LEFEVRE Frédéric, CAMARA Fatoumata et
ROIDOT Chantal.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Dispersion de polymère pour revêtement, en particulier sur bois pour blocage de composés migrables.

57 L'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère, avec ledit polymère comprenant dans sa structure des unités monomères incorporées, à partir d'une composition de monomères comprenant :

a) au moins un monomère (méth)acrylique ester (méth)acrylique en C1-C18, sans aucun groupement ionique,

b) au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur d'au moins un groupement acide carboxylique

c) au moins un monomère (méth)acrylique porteur d'une amine tertiaire transformée par salification en sel d'ammonium quaternaire, et

avec ledit polymère portant en plus des groupements greffés silane bloqué sous forme $-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ ou $-\text{Si}-\text{R}_2(\text{OR}_1)_2$ ou $-\text{Si}-(\text{R}_2)_2(\text{OR}_1)$, de préférence $-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ ou $-\text{Si}-\text{R}_2(\text{OR}_1)_2$ avec R1, R2, étant un alkyl en C1 à C4 identiques ou différents,

et avec lesdits groupements greffés silanes bloqués, étant issus d'au moins une des deux voies suivantes ou de leur combinaison :

d) présence avec les monomères a), b) et c) d'au moins un comonomère d) éthyléniquement insaturé, porteur en plus de ladite insaturation éthylénique, d'au moins un groupement silane bloqué comme défini ci-haut et/out

e) présence avec les monomères a), b) et c) de, ou post-traitement de la dispersion aqueuse par, au moins un composé silané porteur d'un premier groupement silane bloqué comme défini ci-haut et d'un deuxième groupement fonctionnel sélectionné parmi : époxy, amino-, de préférence époxy, ce deuxième groupement étant capable de réagir, au moins en partie avec les groupements carboxyliques dudit monomère b).

L'invention concerne également une composition de revêtement comprenant ladite dispersion de l'invention et son utilisation pour compositions aqueuses de revêtements de protection pour bois.

FR 3 095 444 - A1



Description

Titre de l'invention : Dispersion de polymère pour revêtement, en particulier sur bois pour blocage de composés migrables

- [0001] L'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère spécifique par sa composition et son utilisation dans une composition de revêtement pour bois. En particulier, ledit revêtement présente des performances spécifiques d'application sur bois pour empêcher (bloquer) la migration des tanins et d'autres composés présents dans le bois et en particulier dans les nœuds de bois; lesquels peuvent migrer à la surface et former des taches. En plus, ledit revêtement issu de la dispersion de la présente invention présente une très bonne résistance au cloquage.
- [0002] La présente invention concerne plus particulièrement le problème des taches formées à la surface d'un revêtement sur bois par le fait de la migration des tanins du bois et d'autres composés colorés du bois comme la lignine et ses dérivés à la surface dudit revêtement. Ce problème est encore plus accentué pour les surfaces en bois à revêtir, dont le bois comporte des nœuds apparents en surface ou dans le cœur. En effet, les nœuds de bois sont une source importante de tanins et d'autres composés colorés comme la lignine et dérivés pouvant migrer à la surface du revêtement surtout si lesdits nœuds sont déjà apparents en surface du bois. Principalement présents dans les bois tendres et résineux (cèdre, épinette, pin, sapin, épicéa ..), les nœuds peuvent suinter, voire couler, des années durant. La résine qui exsude crée une couleur jaunâtre qui traverse même une couche de peinture en formant des taches et des cloques. Les nœuds suent de la résine jusqu'à ce qu'ils soient complètement secs.
- [0003] Dans ce contexte, la migration en surface du revêtement, de tanins et d'autres composés du bois pouvant migrer, comme la lignine et dérivés, provoque en final au cours du temps des taches colorées et des cloques. Cela concerne en particulier les revêtements aqueux comme la peinture qu'elle soit primaire et/ou de finition ou un vernis ou une lasure. En effet, quand on applique un revêtement aqueux des remontées plus ou moins brunes apparaissent sur le bois et peuvent gâcher l'effet esthétique. Ces taches sont des remontées de tanins et d'autres composés colorés comme la lignine et ses dérivés ou également des dérivés terpéniques pouvant migrer à la surface du revêtement et sont extrêmement résistantes : en dépit de plusieurs couches de peintures, les taches peuvent réapparaître. Les tanins sont des polyphénols et sont présents dans le bois de hêtre, le chêne, le châtaignier, le merisier, le noyer pour les plus connus de non résineux et tous les bois exotiques parmi les bois résineux, principalement le pin, sapin, cèdre, épicéa.
- [0004] Ladite migration peut se faire après application du revêtement et au cours du temps

par un phénomène de diffusion-migration des molécules de tanins et/ou d'autres composés comme la lignine et ses dérivés. Ces taches peuvent affecter les performances du revêtement sur bois à la fois sur l'aspect esthétique du revêtement (mauvais aspect) et sur l'aspect de durabilité dudit revêtement par la formation de bulles de cloquage du revêtement par l'effet d'accumulation de tanins et d'autres composés cités plus haut, avec une mauvaise adhésion du revêtement sur les points d'accumulation où se forment entre autres les taches.

- [0005] En général, ce type de problème est rencontré pour des revêtements sur bois ayant une importante concentration de nœuds. Plus particulièrement, le bois concerné est du bois de : pin, sapin, hêtre, chêne, cèdre, épicéa, peuplier, le châtaignier, le merisier, le noyer, les bois exotiques.
- [0006] Des revêtements en phase aqueuse, pour application bois pour bloquer les tanins et autres composés du bois qui peuvent migrer à la surface, sont déjà connus surtout comme primaires à base de polymères cationiques ou à base d'émulsions anioniques.
- [0007] Ces solutions connues de l'état de la technique présentent cependant des performances insuffisantes à améliorer et quelques inconvénients parmi lesquels :
- [0008] Les revêtements à base de polymère cationiques permettent un bon blocage mais le plus souvent elles sont utilisées en primaire (limitation) car elles jaunissent dans le temps. D'autre part, en formulation aqueuse de peinture, la présence d'additives spécifiques est essentielle, ce qui restreint le choix, contrairement aux revêtements à base d'émulsion anionique, surtout du fait de la compatibilité nécessaire desdits additifs avec ces polymères ce qui est une limitation sérieuse pour la fabrication industrielle.
- [0009] Concernant les revêtements à base d'émulsions anioniques, ils ont des performances limitées en termes de blocage car étant anioniques, car ils ne retiennent pas ou peu les composés migrables, leurs tensioactifs n'étant pas favorables à ce blocage.
- [0010] Aucune composition aqueuse de revêtement, connue de l'état de la technique ne décrit des compositions à base d'une dispersion aqueuse telle que définie selon la présente invention ayant au moins les performances des solutions déjà connues de l'état de la technique cité mais sans leurs inconvénients cités.
- [0011] La solution de la présente invention se caractérise en particulier par une dispersion aqueuse combinant dans sa composition la présence d'un monomère acide carboxylique avec un monomère porteur d'un groupement d'amine tertiaire le polymère de la dispersion ayant des groupements greffés silanes bloqués, cette combinaison permettant les performances visées de blocage des tanins et d'autres composés cités et une résistance améliorée au cloquage. Plus particulièrement, la dispersion de l'invention s'applique à un système de revêtement aqueux monocomposant dans la mesure où ladite dispersion est autoréticulable sans besoin de rajout d'agent réticulant.
- [0012] L'invention concerne d'abord une dispersion aqueuse de polymère ayant une com-

position spécifique en monomères avec le polymère ayant des groupements acide carboxylique, amine tertiaire et silanes greffés.

- [0013] Le deuxième objet de l'invention concerne une composition de revêtement comprenant ladite dispersion.
- [0014] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de ladite dispersion aqueuse comme liant dans une composition de revêtement.
- [0015] Un autre objet de l'invention concerne un revêtement issu de l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère ou d'une composition de revêtement selon l'invention.
- [0016] Finalement l'invention couvre également un substrat revêtu, en particulier, en bois ayant des nœuds apparents en surface ou des nœuds au cœur du bois.
- [0017] Le premier objet de l'invention concerne donc une dispersion aqueuse de polymère, dans laquelle ledit polymère comprend dans sa structure des unités monomères incorporées, à partir d'une composition de monomères comprenant :
- [0018] a) au moins un monomère (méth)acrylique ester (méth)acrylique d'alkyle en C1-C18, ou de cycloalkyle en C6-C18, sans aucun groupement ionique,
- [0019] b) au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur d'au moins un groupement acide carboxylique
- [0020] c) au moins un monomère (méth)acrylique porteur d'une amine tertiaire et
- [0021] avec ledit polymère portant en plus des groupements greffés silane bloqué sous forme $-\text{Si}(\text{OR}1)_3$ ou $-\text{Si}-\text{R}2(\text{OR}1)_2$ ou $-\text{Si}-(\text{R}2)_2(\text{OR}1)$, de préférence $-\text{Si}(\text{OR}1)_3$ ou $-\text{Si}-\text{R}2(\text{OR}1)_2$ avec R1, R2, étant un alkyl en C1 à C4 identiques ou différents,
- [0022] et avec lesdits groupements greffés silanes bloqués étant issus par au moins une des deux voies suivantes ou leur combinaison :
- [0023] d) présence avec les monomères a), b) et c) d'au moins un comonomère d) éthyléniquement insaturé, porteur en plus de ladite insaturation éthylénique, d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini ci-haut et/ou
- [0024] e) présence avec les monomères a), b) et c) de, ou post-traitement de la dispersion aqueuse par, au moins un composé e) silané porteur d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini ci-haut et au moins groupement fonctionnel sélectionné parmi : époxy, amino, thio, hydroxy, isocyanate, de préférence époxy, ce dernier groupement étant capable de réagir, au moins en partie avec les groupements carboxyliques dudit monomère b)
- [0025] et de préférence par voie e).
- [0026] L'extrait sec ou taux de solides de la dispersion selon l'invention peut varier de 35 à 60% et plus particulièrement de 40 à 55% en poids selon méthode ISO 3251.
- [0027] La taille moyenne en volume des particules de ladite dispersion de polymère peut varier de 50 à 500 nm, de préférence de 50 à 400 nm selon méthode ISO 22412.
- [0028] La dispersion selon l'invention peut se préparer par un procédé courant de polymé-

risation en émulsion contenant les monomères a), b) et c) et en fonction du cas d), en présence d'un amorceur de polymérisation en émulsion qui peut être sélectionné parmi : le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le tert-butyl hydroperoxyde, le peroxyde d'hydrogène ou la combinaison d'un oxydant avec un réducteur telle que les oxydants peuvent être sélectionnés parmi le tert-butyl hydroperoxyde et le persulfate d'ammonium (les composés cités précédemment) et les réducteurs peuvent être sélectionnés parmi le sodium formaldéhyde sulfoxylate, l'hydrosulfite de sodium, le métabisulfite de sodium, l'acide ascorbique, le thiosulfate de sodium, le sel de sodium du 2-hydroxy -2- sulfinato acide acétique (Bruggolite® FF6) de préférence : le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium ou le système red/ox tert-butyl hydroperoxyde/ sel de sodium du 2-hydroxy -2- sulfinato acide acétique ou tert-butyl hydroperoxyde/ formaldéhyde sulfoxylate de sodium.

- [0029] L'émulsion des monomères a), b) et c) et éventuellement d) et/ou e) est préparée avec un système de tensioactifs comprenant au moins un tensioactif ionique et au moins un tensioactif non-ionique. Parmi les tensioactifs ioniques convenables, on peut citer : les sulfates, sulfonates, les phosphates ou les phosphonates, phosphinates d'alcools gras en C8-C14 éventuellement alcoylés avec éthoxy et/ou propoxy, l'éthoxy étant préféré avec nombre d'éthoxy de 1 à 30, de préférence de 2 à 10.
- [0030] Comme tensioactifs non-ioniques convenables, on peut citer : les alcools gras en C12-C16 alcoylés, avec éthoxy et/ou propoxy, l'éthoxy étant préféré avec nombre d'éthoxy de 3 à 50, de préférence de 5 à 40.
- [0031] La polymérisation en émulsion peut avoir lieu à une température allant de 55°C à 95°C, de préférence de 65°C à 85°C.
- [0032] Ledit composé e) peut être un composé oligomère, de préférence ayant une masse moléculaire d'au moins 300 et inférieure à 1500 et de préférence de 300 à 1000 et/ou un composé non oligomère de masse moléculaire < 300. Il peut être présent avec les monomères a), b), c) et d) ou il est post-additionné dans la dispersion de polymère à la fin de la polymérisation et dans une étape séparée de la polymérisation.
- [0033] Comme monomère b) convenable, on peut citer un monomère sélectionné parmi acide (méth)acrylique, acide itaconique, acide fumarique, acide maléique, acide crotonique, de préférence l'acide (méth)acrylique ou acide itaconique.
- [0034] Ledit monomère c) peut être sélectionné parmi : (méth)acrylate de N,N-diméthyl amino éthyle, le (méth)acrylate de 2-diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-(tert-butylamino) éthyle, N-(3-(N,N-diméthylamino)propyl) (méth)acrylamide, (méth)acrylate de 3-diméthyl aminopropyle, (méth)acrylate de 3-diéthylaminopropyle, 4-(N,N-diméthylamino)styrène, 4-(N,N-diéthylamino) styrène, 4-vinylpyridine, 2-diméthylaminoethyl vinyl éther, 2-diéthylaminoethyl vinyl éther,

3-diméthylaminopropyl vinyl éther, 3-diéthylaminopropyl vinyl éther, 4-diméthylaminobutyl vinyl éther et 6-diméthylaminohexyl vinyl éther, de préférence le (méth)acrylate de N,N-diméthyl amino éthyle et le (méth)acrylate de 2-diéthylaminoéthyle.

- [0035] Comme monomère a) convenable pour ladite dispersion, on peut citer un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C18 choisi parmi (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, en particulier de n-butyle, (méth)acrylate de 2-éthyl hexyle, (méth)acrylate d'isooctyl ou de n-octyl, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate de décyle, (méth)acrylate de lauryle et (méth)acrylate de stéaryle,
- [0036] ou
- [0037] un (méth)acrylate de cycloalkyle en C6-C18 choisi parmi : cyclohexyl (méth)acrylate avec cyclohexyl substitué ou non par un alkyle en C1-C2, isobornyl (méth)acrylate, norbornyl (méth)acrylate, dicyclopentadienyl (méth)acrylate, de préférence cyclohexyl (méth)acrylate, isobornyl (méth)acrylate et norbornyl (méth)acrylate.
- [0038] La dispersion aqueuse selon l'invention peut comprendre en poids par rapport au poids total des monomères a) + b) + c) :
- [0039] - de 50 à 98%, de préférence de 70 à 90% dudit monomère a)
- [0040] - de 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 5% dudit monomère b)
- [0041] - de 0,5 à 20%, de préférence de 1 à 15% dudit monomère c),
- [0042] avec la somme des % a) + b) + c) étant égale à 100.
- [0043] Selon une option particulière de l'invention, dans ladite dispersion aqueuse, ledit monomère a) est un mélange d'un monomère a1) au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C2 et d'un monomère a2) au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C4-C18, de préférence en C4-C12, plus particulièrement avec un rapport en poids de $a1/(a1+a2)$ allant de 25 à 75%, de préférence de 35 à 65%.
- [0044] Plus particulièrement, ledit mélange a) comprend comme monomère a1) le (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle et comme monomère a2) le (méth)acrylate de butyle ou de 2-éthyl hexyle ou de lauryle.
- [0045] Le polymère de la dispersion aqueuse selon l'invention a de préférence une Tg déterminée par DSC avec une vitesse de chauffe de 10°C/min en deux passages allant de -20 à 60°C et de préférence de -10 à 50°C.
- [0046] Ladite dispersion aqueuse de l'invention a en particulier une T_{MF} selon méthode standard ISO2115, qui va de 0 à 60°C et de préférence de 0 à 40°C.
- [0047] L'indice d'acide du polymère de ladite dispersion peut varier de 5 à 100, de préférence de 5 à 50 mg KOH/g calculé par le bilan matière (% monomère acide rapporté au poids total de monomères).
- [0048] L'indice d'amine tertiaire dudit polymère peut varier de de 5 à 100, de préférence

de 10 à 70 mg KOH/g par calcul à partir du bilan matière comme pour l'indice d'acide.

- [0049] Plus particulièrement, lesdits groupements silanes greffés du polymère de ladite dispersion sont incorporés dans ledit polymère par la présence avec lesdits monomères a), b) et c) d'au moins un monomère silané d) sélectionné parmi : monomères (méth)acryliques, vinyliques ou allyliques porteurs d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini ci-haut de préférence parmi les monomères (méth)acryliques ou vinyliques.
- [0050] Comme monomères (méth)acryliques porteurs d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini ci-haut, on peut citer : 3-(méth)acryloxy propyl triisopropoxy silane, 3-méthacryloxy propyl triméthoxy silane, 3-méthacryloxy propyl triéthoxy silane, 3-méthacryloxy propyl tributoxy (n-butoxy, iso-butoxy,) silane.
- [0051] Comme monomères vinyliques porteurs d'au moins un groupement silane bloqué comme défini ci-haut, on peut citer : vinyl tri isopropoxy silane, vinyl triméthoxy silane, vinyl triéthoxysilane.
- [0052] Lesdits groupements silanes greffés peuvent être incorporés dans ledit polymère par la présence avec lesdits monomères a), b) et c) d'au moins un composé silané e), en présence desdits monomères a), b) et c) ou en post-traitement de ladite dispersion par ledit composé silané e) sélectionné parmi : époxy-silanes, amino-silanes, thio-silanes, hydroxy-silanes les groupements silanes étant bloqués et comme définis ci-haut, de préférence parmi époxy-silanes.
- [0053] Comme exemples de composés e) époxy-silanes convenables pour la dispersion selon l'invention, on peut citer : le β -(3,4 époxy cyclohexyl) éthyl triméthoxysilane, le β -(3,4 époxy cyclohexyl) éthyl triéthoxysilane, 3-glycidoxy-propyl triméthoxysilane, 3-glycidoxy-propyl triéthoxysilane, époxy triméthoxysilane ou époxy triéthoxysilane, le 3-glycidoxy propyl méthyl diéthoxy silane, le 3-glycidoxy propyl méthyl diméthoxy silane, 3-glycidoxy propyl éthyl diméthoxy silane, 3-glycidoxy propyl éthyl diéthoxy silane, de préférence 3-glycidoxy-propyl triméthoxysilane, 3-glycidoxy-propyl triéthoxysilane, le 3-glycidoxy propyl méthyl diéthoxy silane le 3-glycidoxy propyl méthyl diméthoxy silane, 3-glycidoxy propyl éthyl diméthoxy silane, 3-glycidoxy propyl éthyl diéthoxy silane.
- [0054] Le composé époxy-silane peut être oligomère ou non avec une fonctionnalité en époxy allant de 1 à 10 et une fonctionnalité en silane bloqué comme défini ci-haut allant de 1 à 10.
- [0055] Comme exemple d' amino-silanes, on peut citer le 3-amino propyl triméthoxy silane, 3-amino propyl triéthoxy silane, le 3-amino éthyl amino propyl triméthoxy silane, le 3-amino éthyl amino propyl triéthoxy silane.
- [0056] Comme exemple de thio-silane, on peut citer le 3-mercapto propyl triméthoxysilane, le 3-mercapto propyl triéthoxy silane.

- [0057] Selon une autre option particulière de l'invention, lesdits groupements silanes greffés sont incorporés dans ledit polymère par combinaison desdites voies d) et e).
- [0058] Lesdits groupements silanes greffés peuvent être présents avec un taux en poids dudit monomère d) et/ou dudit composé e) allant de 0,01 à 5% et de préférence de 0,05 à 2,5% par rapport au poids sec dudit polymère. Dans le cas de présence du monomère d) et du composé e), ledit taux en poids concerne la somme de monomère d) et du composé e).
- [0059] Le polymère de la dispersion selon l'invention peut optionnellement comprendre en plus des composants cités, au moins un autre composant f) qui est un monomère supplémentaire et peut être un monomère vinyl aromatique ou ester vinylique de l'alcool vinylique avec l'acide acétique ou versatique ou diester en C1-C6 d'acide maléique ou fumarique, de préférence monomère vinyl aromatique. Comme monomère vinyl aromatique, on peut citer le styrène et vinyl toluènes (o-, m- et p-). Un tel monomère f) si présent peut représenter de 5 à 50%, de préférence de 10 à 30% en poids du composant a) comme défini ci-haut.
- [0060] Le deuxième objet de l'invention concerne une composition de revêtement, laquelle comprend au moins une dispersion de polymère telle que définie ci-avant selon l'invention.
- [0061] Plus particulièrement, dans ladite composition de revêtement, ladite dispersion représente de 10 à 60% et de préférence de 15 à 50% en poids sec de solides par rapport au poids total des solides de ladite composition de revêtement.
- [0062] Plus préférentiellement, ladite composition de revêtement de l'invention est une composition aqueuse de peinture, de vernis ou de lasure pour la protection du bois, de préférence pour bois comportant des nœuds au cœur et en surface qui sont apparents. Plus particulièrement, elle est une peinture primaire et/ou de finition qui est résistante au cloquage et à la migration des tanins et d'autres composés qui peuvent migrer à la surface, issus des nœuds de bois.
- [0063] Lesdits autres composés qui peuvent migrer peuvent être la lignine et ses dérivés présents dans le bois et en particulier dans lesdits nœuds de bois.
- [0064] Encore plus particulièrement, ladite composition de revêtement est une composition de revêtement réticulable avec ou sans addition d'agent réticulant et en particulier autoréticulable. Dans le cas sans addition d'agent réticulant, la composition de revêtement de l'invention a l'avantage d'être un système aqueux réticulable monocomposant, par rapport à des systèmes aqueux bicomposants connus.
- [0065] En fait, la composition de revêtement de l'invention peut réticuler seule sans addition d'agent réticulant par réaction de condensation entre deux groupements silanes bloqués (après hydrolyse) portés par des chaînes de polymère différentes lors de la filmification (coalescence des particules de polymère) et séchage du film formé de revêtement.

- [0066] La composition de revêtement peut comprendre en plus dans le cas d'une peinture au moins un pigment, organique ou minéral. La concentration pigmentaire volumique (CPV) de la composition de peinture aqueuse selon l'invention peut varier de 15 à 70%, de préférence de 20 à 45%.
- [0067] La composition de revêtement peut avoir un taux de solides (Extrait sec) qui peut varier de 5 à 70%, de préférence de 10 à 65%.
- [0068] D'autres additifs peuvent être présents dans la composition aqueuse de revêtement comme : biocides, fongicides, épaississant, agent de mouillage, agent antimousse, agent coalescent, agent de rhéologie, charges minérales.
- [0069] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de la dispersion aqueuse de l'invention comme liant dans les compositions aqueuses de revêtements et en particulier dans les compositions aqueuses de peintures, plus particulièrement dans peintures primaire et/ou de finition, de vernis ou de lasures, de préférence pour la protection du bois. Ladite utilisation concerne plus particulièrement la protection du bois ayant des nœuds apparents en surface ou des nœuds au cœur du bois. Dans ladite utilisation, lesdits revêtements sont de préférence des peintures, en particulier peintures primaire et/ou de finition pour améliorer la résistance au cloquage et à la migration des tanins et des composés qui peuvent migrer à la surface, issus des nœuds du bois, par rapport à une peinture utilisant une dispersion de polymère sans combinaison du monomère c) et des groupements silanes bloqués incorporés audit polymère par ladite voie d) et/ou par ladite voie e) comme définies selon l'invention ci-haut.
- [0070] Un autre objet de l'invention concerne le revêtement qui résulte de l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère ou d'une composition de revêtement telle que définie ci-avant, selon l'invention. De préférence, il s'agit d'un revêtement de peinture, en particulier peinture primaire et/ou de finition ou d'un revêtement de vernis ou de lasure.
- [0071] Le dernier objet de l'invention concerne un substrat revêtu d'au moins une couche de revêtement comme défini ci-avant selon l'invention. Plus particulièrement, ledit substrat est en bois et en particulier comporte en surface des nœuds apparents ou des nœuds au cœur du bois. Ledit bois substrat est choisi de préférence parmi les bois, en particulier parmi : pin, sapin, hêtre, chêne, cèdre, épicéa, peuplier, le châtaignier, le merisier, le noyer et bois exotiques. Comme exemples de bois exotique convenable, on peut citer : le teck, le merbau, mohagany, movingui.
- [0072] Les exemples suivants sont présentés ci-dessous à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et ne limite pas sa couverture qui est définie par les revendications.

[0073] EXEMPLES

[0074] I) Matières premières utilisées pour synthèse et application

[0075]

[Tableaux1]

Constituants	Fonctions	Nature chimique	Fournisseurs
Rhodafac® RS 610 A 25E	Tensio-actif	Polyoxyethylene tridecyl phosphate ester à 25% dans l'eau	Solvay
Disponil® A3065	Tensio-actif	Alcool gras C12-14 éthoxylé 30 OE	BASF
MAM	Monomère	Méthacrylate de méthyle	Arkema
AE2H	Monomère	Acrylate de 2 ethyle hexyle	Arkema
ABU	Monomère	Acrylate de butyle	Arkema
MADAME	Monomère	2-(Diméthylamino)ethyl methacrylate	Arkema
AA	Monomère	Acide acrylique	Arkema
TBHP	Peroxyde	ter-butyle hydroperoxyde à 70%	Aldrich
SFS	Réducteur	Formaldehyde sulfoxyde de sodium	Bruggeman
NH ₄ OH	Neutralisant	Hydroxyde d'ammonium	Prolabo
Acticide MBS	Biocide	Solution aqueuse de méthyliso-thiazoline (MIT) et de benzisothiazolonone (BIT) (2,5% MIT/2,5% BIT)	Thor
Silquest® A- 187	Additive	3-glycidoxy propyl triméthoxysilane	Momentive

[0076] II) Exemples de préparation des dispersions selon l'invention et comparatif

[0077] Le mode opératoire décrit ci-dessous décrit la synthèse de la dispersion selon l'exemple 1. Il reste le même pour les autres dispersions des autres exemples décrits dans ce brevet (aux modifications près indiquées de compositions).

[0078] Exemple 1 (selon l'invention)

[0079] Matériel utilisé

[0080] Un réacteur de 3 L (contenance interne) en verre, équipé d'une double enveloppe, muni d'une agitation efficace (vortex), d'un réfrigérant à triple flux, d'un contrôle et d'une régulation de la température matière. Le réacteur comporte le nombre de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction séparée de différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'inertage à l'azote de l'ensemble. L'étanchéité est vérifiée avant chaque synthèse. L'installation est équipée d'un système permettant de contrôler les débits d'introduction des composants.

[0081] Préparation de la charge initiale en pied de cuve

- [0082] 52 g de Rhodafac® RS610 sont solubilisés dans 791 g d'eau déminéralisée. La température du pied de cuve est portée à 65-68°C.
- [0083] Préparation de la préémulsion 1
- [0084] 20 g de Rhodafac® RS610 sont dispersés dans 85 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation. Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :
- [0085] – 250 g de MAM
– 100 g d'ABU
– 130 g d'AE2H
– 20 g d'AA
- [0086] La préémulsion ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation.
- [0087] Préparation de la préémulsion 2
- [0088] 20 g de Rhodafac® RS610 et 7,5 g de Disponil® A3065 sont dispersés dans 180 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation. Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :
- [0089] – 240 g de MAM
– 190 g d'AE2H
– 70 g de MADAME
- [0090] La préémulsion ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation.
- [0091] Préparation des solutions de catalyseurs
- [0092] 4,3 g de TBHP (70%) sont solubilisés dans 19 g d'eau.
- [0093] 3 g de SFS sont solubilisés dans 73,4 g d'eau.
- [0094] Procédé de polymérisation
- [0095] 1) Ensemencement
- [0096] Le pied de cuve avec la charge initiale, étant stable en température à 65-68°C, 7% de la préémulsion 1, sont introduits pour l'ensemencement. Une fois la température stabilisée, 14,8% de la solution de TBHP et 14,8% de la solution de SFS sont ajoutés. Le maximum d'exothermie marque la fin de cette étape.
- [0097] 2) Polymérisation 1
- [0098] Une fois le maximum d'exothermie atteint, on poursuit avec le lancement des introductions séparées en 120 min à une température maintenue entre 65°C et 69°C de :
- [0099] - 93% de la préémulsion 1
- [0100] - 22,5% de la solution de TBHP
- [0101] - 22,5% de la solution de SFS
- [0102] 3) Neutralisation
- [0103] Le pH du milieu réactionnel est ramené à un pH de 7,5 – 8 par addition d'ammoniaque.

[0104] 4) Traitement red-ox 1

[0105] 15,1% de la solution de TBHP et 15,1% de la solution de SFS sont ajoutées en 60 minutes à 65°C-69°C.

[0106] 5) Polymérisation 2

[0107] Lancement des introductions séparées en 120 min à une température maintenue entre 65°C et 69°C de :

[0108] - 100% de la préémulsion 2

[0109] - 30% de la solution de TBHP

[0110] - 30% de la solution de SFS

[0111] 6) Traitement red-ox 2

[0112] 17,6% de la solution de TBHP et 17,6% de la solution de SFS sont ajoutées en 60 minutes à 65°C-69°C.

[0113] 7) Additions finales

[0114] Après refroidissement du milieu réactionnel à 30-35°C, le latex est post-additionné d'un biocide. Après 30 minutes d'agitation, 7,9 g de Silquest® A-187 sont ajoutés en 15 minutes puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 40 minutes.

[0115] L'extrait sec du latex est ensuite ajusté avec de l'eau jusqu'à un extrait sec de 43%, puis le produit est filtré sur toile 100 microns.

[0116] La taille de particule finale est d'environ 100 nm et la TMF mesurée est proche de 15°C.

[0117] Exemple 2 (comparatif hors invention)

[0118] La dispersion de l'exemple comparatif 2 est obtenue de la même manière que celle de l'exemple 1 cependant dans cet exemple le Silquest® A-187 n'est pas ajouté.

[0119] Les caractéristiques physico-chimiques des dispersions préparées (exemples 1 et 2) sont présentées au tableau 2 ci-dessous avec composition et caractéristiques T5MF, Tg, ES).

[0120] [Tableaux2]

	MAM	AE2H	ABU	MADAM E	AA	Silquest® A-187	Tg	ES	TMF
Exemple 1 (selon l'invention)	49%	32%	10	7%	2%	0,8%	18°C	43%	15°C
Exemple 2 (comparatif)	49%	32%	10	7%	2%	0	18°C	43%	15°C

[0121] Caractérisation physico-chimique des dispersions

[0122] a) Extrait sec (ES)

- [0123] L'extrait sec des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO 3251.
- [0124] b) pH
- [0125] Le pH des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO 976.
- [0126] c) Taille de particules
- [0127] La taille des particules est mesurée par diffraction de la lumière selon la norme ISO 22412, à l'aide d'un appareillage Delsa max pro de Beckman Coulter.
- [0128] d) Température minimale de formation de film (TMF) mesurée
- [0129] La TMF des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 2115.
- [0130] e) Température de transition vitreuse (Tg)
- [0131] La Tg est mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) avec une rampe de 10°C par minute après séchage des échantillons 2h à 105°C.
- [0132] III) Evaluation des revêtements
- [0133] Formulations testées, compositions et préparation
- [0134] L'émulsion représente 33% de la formule (calculé sur la base de la résine sèche sur le sec de la peinture qui a un extrait sec de 58,6% en poids). La peinture a une concentration pigmentaire volumique de 40% (sans adjuvant). La composition de la formulation est présentée au tableau 3 ci-dessous.
- [0135] L'émulsion a un extrait sec de 43%.
- [0136] Formulation de peinture primaire
- [0137]

[Tableaux3]

	CONSTITUANTS	Poids	Volume	Fonction
1	EAU	70,0	70,0	solvant
2	ACTICIDE MBS	2,0	1,9	biocide
3	DISPERBYK 190	13,5	12,7	agent dispersant
4	FOAMASTER MO 2134	2,0	2,2	antimousse
5	TIONA 595	200,0	48,8	TiO ₂
6	PLASTORIT MICRO	50,0	18,2	charge
7	MINEX S6	70,0	26,9	charge
8	MINEX S4	60,0	23,1	charge
9	Emulsion	450,0	432,2	dispersion acrylique
10	TEXANOL	9,0	9,5	agent de coa- lescence
11	EAU	56,0	55,5	solvant
12	COAPUR™ 2025	16,5	15,9	épaississant PU as- sociatif
13	COAPUR™ 830 W	1,0	0,9	épaississant PU as- sociatif
	Total	1000,0	718,9	

[0138] Procédure de test du blocage des nœuds du bois d'un primaire bloquant

[0139] Le test de blocage des nœuds du bois consiste à appliquer, à la brosse, sur une éprouvette de bois présentant des nœuds apparents sur sa surface une couche avec un rendement de 150 g/m² humide de primaire de composition décrite ci-haut (tableau 3) puis deux couches de peinture de finition acrylique satin avec un rendement de 150g/m² humide, ne présentant aucune performance bloquante des taches, comme décrite ci-haut pour la présente invention. Le bois choisi dans cet exemple est du pin (*Pinus Pinaster*) avec nœud apparent et un taux d'humidité d'environ 10% en poids.

[0140] Le temps de séchage entre chacune des trois couches est de 16h sous une atmosphère contrôlée à 23°C et 50% d'humidité relative. Après l'application de la dernière couche, l'éprouvette est mise en conditionnement pendant 7 jours sous une atmosphère contrôlée à 23°C et 50% d'humidité relative.

[0141] Ensuite, l'éprouvette est préparée pour subir un vieillissement accéléré de 72h par ex-

position dans une enceinte de vieillissement QUV.

[0142] Le cycle de vieillissement accéléré est le suivant : 4h d'exposition à un cycle d'UVA à 60°C puis 4h d'exposition à un cycle de condensation sous 50°C.

[0143] Après les 72h de vieillissement accéléré, l'éprouvette est retirée puis séchée avec un chiffon sec. L'éprouvette est conditionnée 24h sous une atmosphère contrôlée à 23°C et 50% d'humidité relative.

[0144] L'expression du résultat se fait par la mesure du DE*, avant et après le vieillissement accéléré, de la surface peinte au-dessus du nœud. Le DE* est mesuré à l'aide d'un appareil Konica Minolta Spectro CM2600D, D65/10°. Une appréciation visuelle de la coloration de l'éprouvette et du cloquage est donnée.

[0145] Résultats d'application

[0146] Voir tableau 4 ci-dessous

[0147] [Tableaux4]

Formule	Formule peinture avec dispersion exemple 2	Formule peinture avec dispersion exemple 1
DE*	10	5
Observations	Décoloration importante et cloquage, voir [Fig. 2]	Décoloration faible, peinture sans cloquage, voir [Fig. 1]

Revendications

[Revendication 1]

Dispersion aqueuse de polymère, caractérisée en ce que ledit polymère comprend dans sa structure des unités monomères incorporées, à partir d'une composition de monomères comprenant :

- a) au moins un monomère ester (méth)acrylate choisi parmi un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C18 ou un (méth)acrylate de cycloalkyle en C6-C18, sans aucun groupement ionique,
- b) au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur d'au moins un groupement acide carboxylique
- c) au moins un monomère (méth)acrylique porteur d'une amine tertiaire et

en ce que ledit polymère porte en plus des groupements greffés silanes bloqués sous forme $-\text{Si}(\text{OR}1)_3$ ou $-\text{Si}-\text{R}2(\text{OR}1)_2$ ou $-\text{Si}-(\text{R}2)_2(\text{OR}1)$, de préférence $-\text{Si}(\text{OR}1)_3$ ou

$-\text{Si}-\text{R}2(\text{OR}1)_2$ avec R1, R2, étant un alkyle en C1 à C4 identiques ou différents,

et en ce que lesdits groupements greffés silanes bloqués sont incorporés par au moins une des deux voies suivantes ou leur combinaison :

- d) présence avec les monomères a), b) et c) d'au moins un comonomère d) éthyléniquement insaturé, porteur en plus de ladite insaturation éthylénique, d'au moins un groupement silane bloqué comme défini ci-haut et/ou
- e) présence avec les monomères a), b) et c) de, ou post-traitement de la dispersion aqueuse par, au moins un composé e) silané porteur d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini ci-haut et au moins un groupement fonctionnel sélectionné parmi : époxy, amino, thio, hydroxy, isocyanate, de préférence époxy, ce dernier groupement étant capable de réagir, au moins en partie avec les groupements carboxyliques dudit monomère b), et de préférence par voie e).

[Revendication 2]

Dispersion aqueuse de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit monomère b) est sélectionné parmi acide (méth)acrylique, acide itaconique, acide fumarique, acide maléique, acide crotonique, de préférence l'acide (méth)acrylique et acide itaconique.

[Revendication 3]

Dispersion aqueuse de polymère selon la revendication 1 ou 2, ca-

ractérisée en ce que ledit monomère c) est sélectionné parmi :
 (méth)acrylate de N,N-diméthyl amino éthyle, le (méth)acrylate de
 2-diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-(tert-butylamino) éthyle,
 N-(3-(N,N-diméthylamino)propyl) (méth)acrylamide, le (méth)acrylate
 de 3-diméthyl aminopropyle, le (méth)acrylate de
 3-diéthylaminopropyle, 4-(N,N-diméthylamino) styrène,
 4-(N,N-diéthylamino) styrène, 4-vinylpyridine, 2-diméthylaminoethyl
 vinyl éther, 2-diéthylaminoethyl vinyl éther, 3-diméthylaminopropyl
 vinyl ether, 3-diéthylaminopropyl vinyl éther, 4-diméthylaminobutyl
 vinyl éther et 6-diméthylaminohexyl vinyl éther, de préférence le
 (méth)acrylate de N,N-diméthyl amino éthyle et le (méth)acrylate de
 2-diéthylaminoéthyle.

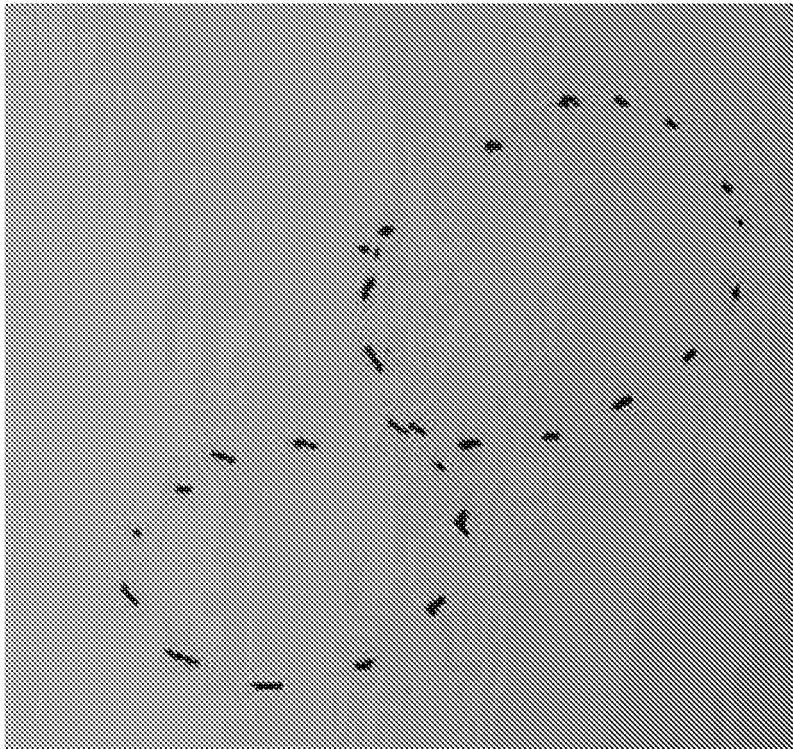
- [Revendication 4] Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit monomère a) est un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C18 choisi parmi (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (meth)acrylate de butyle, en particulier de n-butyle, (méth)acrylate de 2-éthyl hexyle, (méth)acrylate d'isooctyl ou de n-octyl, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate de décyle, (méth)acrylate de lauryle et (méth)acrylate de stéaryle ou un (méth)acrylate de cycloalyke en C6-C18 choisi parmi : cyclohexyl (méth)acrylate avec cyclohexyl substitué ou non par un alkyle en C1-C2, isobornyl (méth)acrylate, norbornyl (méth)acrylate, dicyclopentadienyl (méth)acrylate, de préférence cyclohexyl (méth)acrylate, isobornyl (méth)acrylate et norbornyl (méth)acrylate.
- [Revendication 5] Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en poids par rapport au poids total des monomères a) + b) + c) :
- de 50 à 98%, de préférence de 70 à 90% dudit monomère a)
 - de 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 5% dudit monomère b)
 - de 0,5 à 20%, de préférence de 1 à 15% dudit monomère c)
- avec la somme des % a) + b) + c) étant égale à 100.
- [Revendication 6] Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit monomère a) est un mélange d'un monomère a1) au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C2 et a2) au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C4-C18, de préférence en C4-C12, plus particulièrement avec un rapport en poids de $a1/(a1+a2)$ allant de 25 à 75%, de préférence de 35 à 65%.
- [Revendication 7] Dispersion selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit mélange

- a) comprend comme monomère a1), le (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle et comme monomère a2), le (méth)acrylate de butyle ou de 2-éthyl hexyle ou de lauryle.
- [Revendication 8] Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit polymère a une Tg déterminée par DSC avec une vitesse de chauffe de 10°C/min en deux passages allant de -20 à 60°C et de préférence de -10 à 50°C.
- [Revendication 9] Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle a une Température minimale de formation de film (TMF) selon méthode standard ISO2115, qui va de 0 à 60°C et de préférence de 0 à 40°C.
- [Revendication 10] Dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que lesdits groupements silanes greffés sont incorporés dans ledit polymère par la présence avec lesdits monomères a), b) et c) d'au moins un monomère silané d) sélectionné parmi : monomères (méth)acryliques, vinyliques ou allyliques porteurs d'au moins un groupement silane bloqué tel que défini dans la revendication 1, de préférence parmi les monomères (méth)acryliques ou vinyliques.
- [Revendication 11] Dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que lesdits groupements silanes greffés sont incorporés dans ledit polymère par la présence avec lesdits monomères a), b) et c) d'au moins un composé silané e) en présence desdits monomères a), b) et c) ou en post-traitement de ladite dispersion par ledit composé silané e) sélectionné parmi : époxy-silanes, amino-silanes, thio-silanes, hydroxy-silanes lesdits groupements silanes étant définis comme dans la revendication 1, de préférence parmi époxy-silanes.
- [Revendication 12] Dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que lesdits groupements silanes greffés sont incorporés dans ledit polymère par combinaison desdites voies d) et e).
- [Revendication 13] Dispersion selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que lesdits groupements silanes greffés sont présents avec un taux en poids dudit monomère d) et/ou dudit composé e) allant de 0,01 à 5% et de préférence de 0,05 à 2,5% par rapport au poids sec dudit polymère.
- [Revendication 14] Composition de revêtement caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion de polymère telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13.
- [Revendication 15] Composition de revêtement selon la revendication 14, caractérisée en ce que ladite dispersion représente de 10 à 60% et de préférence de 15

- à 50% en poids sec de solides par rapport au poids total des solides de ladite composition de revêtement.
- [Revendication 16] Composition de revêtement selon revendication 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle est une composition aqueuse de peinture, de vernis ou de lasure pour la protection du bois, de préférence pour bois comportant de nœuds au cœur et en surface qui sont apparents.
- [Revendication 17] Composition de revêtement selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce qu'elle est une peinture primaire et/ou de finition résistante au cloquage et à la migration des tanins et autres composés qui peuvent migrer à la surface issus des nœuds de bois.
- [Revendication 18] Composition de revêtement selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisée en ce qu'elle est réticulable avec ou sans addition d'agent réticulant et en particulier autoréticulable.
- [Revendication 19] Utilisation d'une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13 comme liant dans les compositions aqueuses de revêtements et en particulier dans les compositions aqueuses de peintures, en particulier peintures primaire et/ou de finition, de vernis ou de lasures, de préférence pour la protection du bois.
- [Revendication 20] Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle concerne la protection du bois ayant des nœuds apparents en surface ou des nœuds au cœur.
- [Revendication 21] Utilisation selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que lesdits revêtements sont des peintures, en particulier peintures primaire et/ou de finition pour améliorer la résistance au cloquage et à la migration des tanins et des composés qui peuvent migrer à la surface, issus des nœuds du bois par rapport à une peinture utilisant une dispersion de polymère sans combinaison du monomère c) et des groupements silanes incorporés audit polymère par ladite voie d) et/ou par ladite voie e) comme définies selon la revendication 1.
- [Revendication 22] Revêtement caractérisé en ce qu'il résulte de l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13 ou d'une composition de revêtement telle que définie selon l'une des revendications 14 à 18.
- [Revendication 23] Revêtement selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un revêtement de peinture, en particulier peinture primaire et/ou de finition ou d'un revêtement de vernis ou de lasure.
- [Revendication 24] Substrat revêtu d'au moins une couche de revêtement tel que défini selon la revendication 22 ou 23.

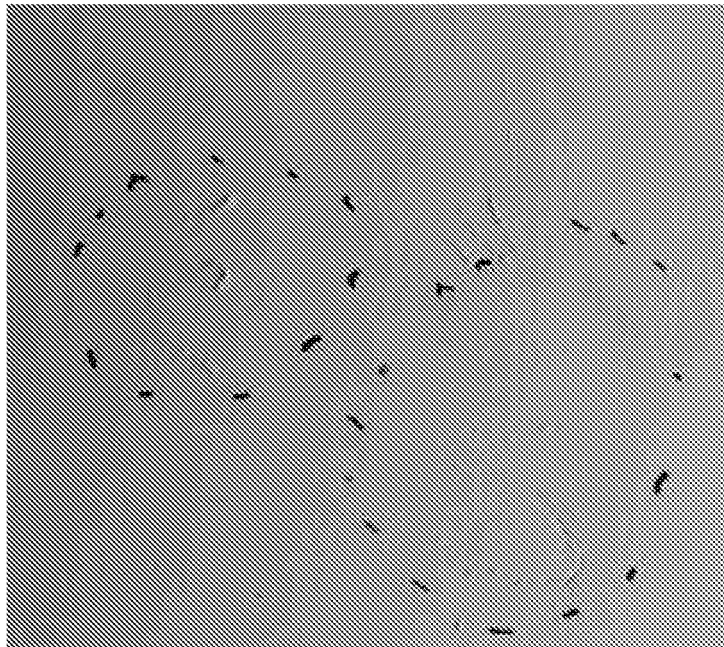
- [Revendication 25] Substrat selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit substrat est en bois et en particulier comporte en surface des nœuds apparents ou des nœuds au cœur du bois.
- [Revendication 26] Substrat selon la revendication 25, caractérisé en ce que ledit bois est choisi parmi : pin, sapin, hêtre, chêne, cèdre, épicéa, peuplier, le châtaignier, le merisier, le noyer ou bois exotique.

[Fig. 1]



Résultat pour la peinture de la dispersion de l'exemple 1

[Fig. 2]



Résultat pour la peinture de la dispersion de l'exemple 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 868825
FR 1904358

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2017/081384 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 18 mai 2017 (2017-05-18)	1-10, 13-19, 22-24	C08F230/08 C08F220/00 C08F2/22
A	* revendication 1 * * tableaux 3,5 *	11,12	C08F8/42 C09D143/04 C09D5/00
Y	FR 2 889 989 A1 (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]) 2 mars 2007 (2007-03-02) * page 1, lignes 5-6 * * page 7 - page 8; composé Latex A et B * * exemple 2 *	11,12, 20,21, 25,26	B05D7/08 B27K3/34
Y	WO 2017/191131 A1 (ALLNEX NETHERLANDS B V [NL]) 9 novembre 2017 (2017-11-09) * alinéas [0001], [0060] - [0065] * * exemple 1 *	11,12, 20,21, 25,26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J C08F C09G B27K C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 février 2020		Fernandez Recio, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1904358 FA 868825**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-02-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017081384 A1	18-05-2017	AU 2016353049 A1	10-05-2018
		CN 108350287 A	31-07-2018
		EP 3374439 A1	19-09-2018
		FR 3043405 A1	12-05-2017
		US 2019077971 A1	14-03-2019
		WO 2017081384 A1	18-05-2017
FR 2889989 A1	02-03-2007	BR PI0615414 A2	04-12-2012
		CA 2620977 A1	08-03-2007
		CN 101321607 A	10-12-2008
		EA 200800712 A1	29-08-2008
		EP 1926577 A1	04-06-2008
		FR 2889989 A1	02-03-2007
		JP 5296540 B2	25-09-2013
		JP 2009506186 A	12-02-2009
		US 2008311415 A1	18-12-2008
		WO 2007026074 A1	08-03-2007
ZA 200801727 B	30-09-2009		
WO 2017191131 A1	09-11-2017	CN 109153739 A	04-01-2019
		EP 3452519 A1	13-03-2019
		US 2019144702 A1	16-05-2019
		WO 2017191131 A1	09-11-2017