

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/102794 A1

(43) Date de la publication internationale
30 juin 2016 (30.06.2016)

- (51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/02 (2006.01) *C08F 2/24* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053311
- (22) Date de dépôt international :
3 décembre 2015 (03.12.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1463089 22 décembre 2014 (22.12.2014) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : BOONE, Alain; 13 rue des Sablons, 60140 Verderonne (FR). ROIDOT, Chantal; 5 rue Saint Vincent de Paul, 75010 Paris (FR). BEURDELEY, Patricia; 17 rue des Gallerands, 95160 Montmorency (FR). FOURNIER, Frédéric; 34 rue Dareau, F2 9-2, 75014 Paris (FR).
- (74) Mandataire : KILLIS, Andréas; ARKEMA FRANCE, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF COATINGS MADE FROM AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS HAVING A CORE/SHELL STRUCTURE FOR CAPTURING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS SUCH AS ALDEHYDES

(54) Titre : UTILISATION DE REVETEMENTS A BASE DE DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES A STRUCTURE COEUR/ECORCE POUR LE CAPTAGE DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS COMME LES ALDEHYDES

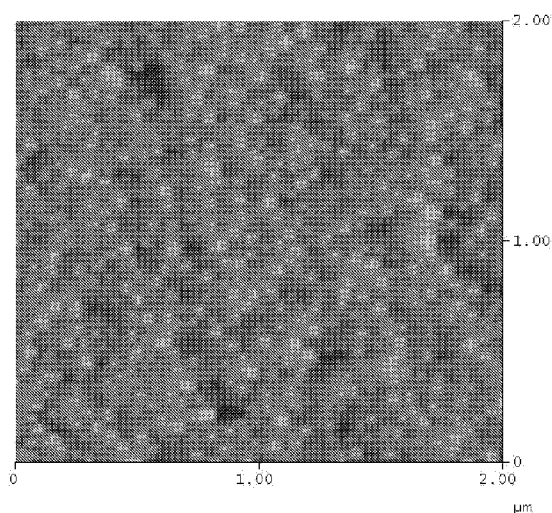


FIG. 1

AA Image AFM du film obtenu avec la dispersion de l'essai 1

AA AFM image of the film obtained with the dispersion of test 1

(57) Abstract : The invention concerns the use of an aqueous polymer dispersion having core/shell structure particles with an FFT ranging from 0 to 50°C, the polymer phase P1 being a hard core with a Tg1 of 60 to 120°C and the polymer phase P2 being a soft shell with a Tg2 of -20 to 40°C, in which P1 comprises a monomer M1 with two polymerisable ethylenic unsaturations and an ethylenically unsaturated monomer M2 carrying a carboxylic acid/anhydride functional group, and P2, representing 40 to 85% by weight of P1 + P2, comprises, in the structure of same, units from at least one monomer M3 carrying a polymerisable ethylenic unsaturation and also a ureido functional group or a functional group having a mobile alpha-hydrogen of a ketonic carbonyl, said use being for the irreversible capturing and trapping of a volatile organic compound carrying an aldehyde, ketone or amine functional group. More particularly, said use concerns the polymer from said dispersion in the form of a film or coating.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2016/102794 A1



L'invention concerne l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère à particules structurées cœur/écorce de TMF allant de 0 à 50°C, avec la phase polymère P1 étant un cœur dur avec Tg1 de 60 à 120°C et la phase polymère P2 étant une écorce molle de Tg2 de -20 à 40°C et avec P1, comprenant un monomère M1 à deux insaturations éthyléniques polymérisables et un monomère M2 éthyléniquement insaturé et porteur d'une fonction acide/anhydride carboxylique et P2, représentant de 40 à 85% en poids de P1 + P2 et comprenant dans sa structure des unités issues d'au moins un monomère M3 porteur d'une insaturation éthylénique polymérisable et en plus d'un groupement fonctionnel uréido ou d'un groupement fonctionnel possédant un hydrogène mobile en alpha d'un carbonyle cétonique, ladite utilisation étant pour le captage et piégeage irréversible d'un composé volatil organique porteur d'une fonction parmi aldéhyde, cétone ou aminé. Plus particulièrement, ladite utilisation concerne le polymère issu de ladite dispersion sous forme de film ou de revêtement.

UTILISATION DE REVETEMENTS A BASE DE DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES A STRUCTURE CŒUR/ECORCE POUR LE CAPTAGE DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS COMME LES ALDEHYDES

La présente invention concerne l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère
5 spécifique, en particulier dudit polymère issu de cette dispersion, laquelle dispersion a des
particules de polymère structurées en cœur/écorce avec des phases de polymère
respectives dure/molle pour le captage et piégeage irréversible des composés organiques
volatils tels que aldéhydes, cétones ou amines et en particulier desdits composés
aldéhydes et plus particulièrement du formol. Ledit polymère de ladite dispersion, porteur
10 de groupements fonctionnels réactifs avec lesdits composés organiques volatils, peut être
utilisé pour ce captage, en particulier dans l'air intérieur d'une pièce d'habitation, sous forme
de film ou de revêtement issu de ladite dispersion, de préférence sous forme de vernis ou
de peinture, plus préférentiellement sous forme de peinture intérieure. L'objectif est de
réduire le taux desdits composés volatils par un piégeage irréversible et plus
15 particulièrement l'assainissement de l'air intérieur des bâtiments, en particulier des
habitations ou des lieux de travail où lesdits produits ou composés organiques volatils (COV)
peuvent être présents par diverses origines.

Dans le domaine des peintures, en particulier des peintures décoratives,
l'amélioration de la qualité de l'air est une question importante à considérer dans le
20 développement de nouveaux produits. Des mesures du taux de composés organiques
volatils dans l'air sont contrôlées et sont associées à des labels ou des réglementations
spécifiques en fonction des pays. Par le biais du revêtement, une action de capture ou
captage et piégeage de molécules organiques volatils peut permettre de diminuer les taux
de certains composés organiques volatils dans l'air intérieur, comme les aldéhydes,
25 cétones ou amines et en particulier le captage de composés aldéhydes et plus
particulièrement du formol. Le polymère utilisé selon la présente invention a le rôle de liant
dans les revêtements et comporte au moins une fonction réagissant de manière irréversible
avec les fonctions desdits produits organiques volatils, en particulier aldéhydes.

WO 2008/073212 décrit l'utilisation de polymères fonctionnalisés avec des
30 groupements acétoacétate pour le revêtement d'un filtre pour piéger les aldéhydes. Les
polymères décrits sont des polymères de polycondensation comme des polyesters ou des
polymères en dispersion aqueuse obtenus par polymérisation en émulsion mais avec des
particules de polymère non structurées.

EP 2 496 649 décrit des compositions filmogènes en dispersion aqueuse ou en
35 solution dans un solvant, renfermant un agent apte à piéger le formaldéhyde, ledit agent

étant sélectionné parmi les composés à méthylène actif. Ledit additif n'est pas greffé sur un polymère mais est soluble ou dispersé dans ladite composition.

WO 2014/191573 décrit un liant pour revêtement comprenant un polymère portant une fonction fixatrice de formaldéhyde par réaction avec le formaldéhyde présent dans l'air. Ledit polymère peut être un polyester, alkyde, polyuréthane, polyamide, polyacrylate, polyvinyl alcool ou résine époxy. Il décrit également un procédé d'assainissement de l'air en utilisant un revêtement à base dudit liant. L'exemple 2 de ce document décrit la préparation d'un liant polymère acrylique en émulsion et fonctionnalisé en groupements acétoacétoxy, mais ne décrit nullement les performances. Ce document ne décrit nullement, ni ne suggère l'utilisation de dispersion spécifique de polymère avec particules structurées.

EP 2 808 038 décrit des peintures ou vernis pour assainir l'air en fixant le formaldéhyde avec comme principale caractéristique la présence d'un liant porteur d'une fonction fixatrice de formaldéhyde par réaction avec le formaldéhyde dans l'air. Cependant, il n'y a aucune spécification plus détaillée dudit liant, à part qu'il peut être une alkyde ou un polymère acrylique. Les compositions de peinture décrites sont insuffisantes en termes de nature, de composition et de structure dudit liant utilisé dans les exemples (aucun nom et aucune caractéristique donnée).

WO 2012/078886 décrit une méthode pour réduire le taux d'aldéhyde sur un substrat ou près d'un substrat par application sur ledit substrat d'une composition de réduction d'aldéhyde comprenant des composés fonctionnalisés aminés de différents types (primaire, secondaire, tertiaire ou complexe d'amine). Selon des variantes de cette méthode, la composition peut comprendre en plus un polymère filmogène ou un autre composé avec un groupement acétoacétyle ou avec ledit polymère filmogène (en plus desdits composés aminés) comprend un groupement acétoacétyle et selon une autre variante, ledit polymère peut être en dispersion dans l'eau. Aucune dispersion aqueuse de polymère à particules structurées cœur/écorce n'est décrite ou suggérée par ce document pour améliorer les performances dudit liant.

Cependant, les dispersions aqueuses les plus proches, décrites dans l'état de la technique pour cette utilisation, sont non structurées et ont besoin d'amélioration de leurs performances, d'abord en termes d'efficacité de captage desdits composés à capter et en particulier des aldéhydes comme le formol. Encore plus particulièrement, les performances propres du revêtement doivent être suffisantes et bonnes, en particulier en termes de filmification homogène et reproductible et en termes d'absence de blocking après filmification, sans défaut de filmification, ni de collant sur le film obtenu.

La présente invention démontre en particulier l'importance et l'intérêt de la morphologie spécifique de la particule de polymère et de la concentration des fonctions permettant le captage du formol par réaction irréversible, dans la phase continue issue du film obtenu à partir de particules de polymère structuré cœur/écorce avec phases
5 respectives P1/P2 dure/molle.

La fonction permettant la réaction avec les fonctions des composés organiques volatils à capter de manière irréversible par réaction, en particulier des aldéhydes, est apportée par un monomère fonctionnel porteur d'un groupement fonctionnel parmi un groupement uréido ou un groupement ayant un hydrogène mobile en alpha d'un carbonyle cétonique aussi appelé à « méthylène actif » tel qu'un groupement diacétone ou un groupement acétoacétoxy et doit être présent exclusivement dans la phase molle P2 qui doit être également la phase continue lors de la formation du film au séchage avec un % en poids d'au moins 40% et jusqu'à 85% et de préférence cette phase molle P2 étant majoritaire en poids par rapport à la phase dure P1, c'est-à-dire avec la phase polymère P2
10 représentant plus de 50% et jusqu'à 85% du poids total P1 + P2.

Les fonctions dudit polymère permettant la réaction avec les fonctions desdits composés organiques volatils, en particulier les fonctions aldéhydes, sont ainsi plus concentrées et plus accessibles dans la phase molle d'écorce P2, car elle peut être beaucoup plus molle (selon Tg Fox) qu'il n'est acceptable dans une particule non structurée
20 (non structurée en cœur/écorce) sinon elle devient très collante. Ainsi, le captage du composé volatil organique en question et en particulier des aldéhydes et plus particulièrement du formol en sera donc significativement amélioré et plus important, comme ceci est démontré par la présente invention dans la partie expérimentale, en comparaison par rapport à l'utilisation d'une dispersion de polymère représentative de l'état
25 de la technique citée ci-haut (dispersion non structurée).

L'objet de la présente invention est l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère, en particulier du polymère issu de ladite dispersion, pour le captage et le piégeage irréversible d'au moins un composé volatil organique porteur d'une fonction parmi aldéhyde, cétone ou amine, de préférence composé organique volatil porteur d'une fonction
30 aldéhyde, avec ladite dispersion ayant une température minimum de filmification TMF de 0 à 50°C, de préférence de 0 à 40°C mesurée selon la norme ISO 2115 et comprenant des particules de polymère structurées en cœur/écorce P1/P2 dur/mou, avec :

- P1 étant la phase de polymère dur en cœur de ladite particule, avec une température de transition vitreuse Tg1 allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à
35 100°C et ladite phase P1 comprenant dans sa structure des unités issues d'au

moins un monomère M1 possédant au moins deux insaturations éthyléniques copolymérisables et ayant une fonction d'agent réticulant et des unités issues d'au moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction acide carboxylique et/ou anhydride carboxylique,

- 5 - P2 étant la phase de polymère mou en écorce ayant une température de transition vitreuse Tg2 allant de -20 à 40°C, de préférence de -20 à 30°C, plus préférentiellement de -20 à 20°C avec P2 représentant de 40 à 85% et de préférence de plus de 50 % et jusqu'à 85% en poids du poids total de P1 + P2 et comprenant dans sa structure, des unités issues d'au moins un monomère M3
- 10 porteur d'une insaturation éthylénique polymérisable et en plus d'un groupement fonctionnel uréido ou d'un groupement fonctionnel possédant un hydrogène mobile en alpha d'un carbonyle cétonique.

Les valeurs de Tg des polymères P1 (Tg1) et P2 (Tg2) sont calculées selon la loi (ou relation) de Fox, selon la relation précise (1) suivante :

15
$$1/Tg = \sum_i x_i/Tg_i . \quad (1)$$

avec Tg étant la valeur à calculer de température de transition vitreuse du polymère considéré, en °K

x_i : fraction en poids dans ledit polymère du composant monomère i avec $\sum_i x_i = 1$

Tg_i : température de transition vitreuse en °K de l'homopolymère dudit monomère i.

- 20 Lesdits composés organiques volatils selon la présente invention ont une température d'ébullition (ou point d'ébullition) sous pression atmosphérique inférieure à 250°C et de préférence inférieure à 100°C.

Ledit groupement fonctionnel dudit monomère M3 est sélectionné de préférence parmi les groupements uréido, acétoacétoxy ou diacétone.

- 25 Plus particulièrement, ledit monomère M3 est sélectionné parmi la diacétone acrylamide (DAAM), l'acétoacétoxy éthyl (méth)acrylate (AAEM), l'acétoacétoxy propyl (méth)acrylate (AAPM) ou la N-(2-(méth)acryloyloxyéthyl) éthylène urée (ou uréido éthyl (méth)acrylate : UMA), en particulier l'acétoacétoxy éthyl (méth)acrylate (AAEM) et la diacétone acrylamide (DAAM) et plus particulièrement l'acétoacétoxy éthyl (méth)acrylate
- 30 (AAEM).

- Selon une autre option préférée, le taux dudit monomère M3 porteur dudit groupement fonctionnel, de préférence diacétone, acétoacétoxy ou uréido, plus préférentiellement acétoacétoxy ou diacétone et encore plus préférentiellement acétoacétoxy, varie de 50 à 1000 et de préférence de 100 à 700 mmoles par kg dudit
- 35 polymère (P1 + P2). Ledit monomère M3 est présent dans ladite phase P2 à un taux en

poids de 1 à 25%, de préférence de 2,5 à 25% et plus préférentiellement de 5 à 15% par rapport au poids total de P1 + P2.

Selon une option particulièrement préférée, ladite phase P2 comprend en plus, au moins un agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophiles, en particulier portant un groupement ionique. Comme exemple d'un tel agent, on peut citer l'acide mercaptopropionique.

Encore plus particulièrement, ladite phase P2 comprend au moins un deuxième agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophobes avec un rapport en poids d'agent hydrophile sur agent hydrophobe supérieur à 1 et de préférence supérieur à 1,5. Le taux global desdits premier et deuxième agents de transfert peut représenter en poids de 0,02 à 2% et de préférence de 0,05 à 1,5% par rapport au poids total des phases P1 + P2. Comme exemple d'agent de transfert hydrophobe, on peut citer le n-dodécylmercaptan.

Concernant les températures de transition vitreuse Tg1 et Tg2, elles sont calculées selon la relation de Fox. En particulier, la différence entre lesdites Tg1 et Tg2 varie de 20 à 140°C et de préférence de 30 à 115°C.

Lesdits monomères M1 et M2 de la phase P1 peuvent représenter un taux global en poids allant de 0,5 à 10% et de préférence de 1 à 8% du poids total de la phase P1 avec ledit monomère M2 représentant de 0,1 à 5% et de préférence de 0,2 à 4% en poids de ladite phase P1. Plus particulièrement, ladite phase P1 de polymère est constituée d'un polymère de semence P0 et d'un polymère P'1 complémentaire, signifiant complémentaire à P0 pour donner P1, avec la composition de ladite phase P0 étant exempte desdits monomères M1 et M2 et sur le reste de la composition de monomères (hormis M1 et M2), les compositions de P0 et P'1 pouvant être identiques ou différentes. La composition globale de la phase P1 correspond à la composition moyenne entre P0 et P'1.

Le monomère M1 de la phase P1 peut être choisi parmi les monomères :

- esters allyliques monofonctionnels ou multifonctionnels dérivés d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques α,β -insaturés tels que (méth)acrylate d'allyle, maléate de monoallyle ou de diallyle, tetrahydrophthalate de monoallyle ou de diallyle ou esters allyliques multifonctionnels d'acides di- ou polycarboxyliques saturés tels que phtalate de diallyle, trimésitate de triallyle ou autres monomères polyallyliques, tels que triallyl cyanurate
- les esters (méth)acryliques multifonctionnels de fonctionnalité d'au moins 2, tels que les di(méth)acrylates de polyalkylène glycol, tels que di(méth)acrylate d'éthylène glycol, di(méth)acrylate de tripropylène glycol, di(méth)acrylate de diéthylène glycol, les di(méth)acrylates d'alkylène diols ou polyols, de préférence avec alkylène allant

de C₂ à C₈, tels que di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, di(méth)acrylate de 1,3-butylène glycol, di(méth)acrylate de 1,4-butanediol, di(méth)acrylate de néopentyl glycol, tri(méth)acrylate de trimethylol propane, et

- les polyvinylbenzènes, tels que le divinylbenzène ou trivinylbenzène,
- 5 - les divinyltoluènes,
- les divinylnaphtalènes.

Les monomères préférés selon M1 sont le (méth)acrylate d'allyle, butanediol di(méth)acrylate, hexanediol di(méth)acrylate.

Le monomère M2 de la phase P1 peut être choisi parmi les acides : (méth)acrylique
10 fumarique, maléique, itaconique, vinylbenzoïque, crotonique ou isocrotonique et/ou leurs anhydrides et de préférence l'acide méthacrylique (AMA) et/ou l'acide acrylique (AA). L'AA et l'AMA sont les plus préférés.

Selon une variante particulière, la phase P2 peut comprendre également au moins un monomère M2 tel que défini ci-haut pour la phase P1, avec des taux respectifs en poids
15 de M2 dans les phases P1 et P2 choisis de sorte que le rapport du taux en poids de M2 dans P1 sur le taux de M2 dans P2 varie de 1/1 à 1/10 et de préférence de 1/2 à 1/8.

Ladite phase P2 peut comprendre, en plus, au moins un monomère M4 porteur en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, d'au moins un groupement fonctionnel sélectionné parmi : hydroxy, amine, oxirane, phosphates, phosphonates ou phosphinates,
20 amide, sulfate ou sulfonate, imide, aziridine, oxazoline ou imidazole, sous condition que le choix des monomères M4 soit réalisé de manière à éviter une réaction entre les différents groupements de monomères M4 ou entre les groupements des monomères M4 et les groupements des autres monomères. Comme exemples convenables de monomères M4, on peut donner les suivants :

- 25 - hydroxy, tel que porté par les hydroxyalkyl (méth)acrylates avec alkyl de C₂ à C₄ (comme le HEMA, HPMA),
- amine, tel que porté par les aminoalkyl (méth)acrylates ou aminoalkyl (méth)acrylamides, par exemple le MADAME (méthacrylate de diméthyl amino éthyle) ou le MATBAE (méthacrylate de t-butyl aminoéthyle),
- 30 - oxirane, tel que porté par le (méth)acrylate de glycidyle (comme le MAGLY),
- phosphates, phosphonates ou phosphinates, tels que portés par les phosphates ou phosphonates ou phosphinates d'hydroxyl alkyl (méth)acrylates et d'hydroxy alkyl éthoxylé et/ou propoxylé (méth)acrylate, amide, tel que le (méth)acrylamide,
- sulfate et sulfonate, tels que portés par les (méth)acrylate d'hydroxy alkylsulfonates
35 (comme le méthacrylate d'hydroxy éthyl sulfonate) ou les (méth)acrylamide

d'hydroxyalkyl sulfonates (comme l'acrylamide propane sulfonique acide) et leurs sels ou

- imide, tel que le maléimide ou
- aziridine, tel que porté par le méthacrylate de 1-(2-hydroxyéthyl), aziridine ou
- 5 - oxazoline ou imidazole, tels que portés par le méthacrylate de 2-éthyl(2-oxoimidazolidin-1 yl,

sous condition que le choix de ces monomères M4 soit réalisé de manière à éviter une réaction ou une interaction entre groupements pendant la synthèse qui rendrait celle-ci impossible entre les différents groupements de monomères M4 ou entre les groupements
10 des monomères M4 et les groupements des autres monomères.

Concernant la structure des monomères (ou composition des monomères) des phases polymères P1 et P2, elles peuvent être, soit à base de monomères purement acryliques et donc de structure pure acrylique (« acrylique » signifiant ici à la fois acrylique et/ou méthacrylique) ou bien, à base d'une structure mixte pouvant comprendre dans P1 et
15 P2 mais de préférence en P1 (phase dure) des monomères vinyl aromatiques, plus particulièrement le styrène et/ou ses dérivés comme les vinyl toluènes ou bien le vinyl benzène et de préférence le styrène et/ou vinyl toluènes. Plus particulièrement, P1 peut comprendre de tels monomères vinyl aromatiques. Selon une autre variante, la phase P1 seule est purement acrylique et selon une autre variante la phase P2 seule est purement
20 acrylique et selon une troisième variante les deux phases P1 et P2 sont purement acryliques et donc en conséquence ladite dispersion l'est (purement acrylique) aussi.

Les variantes les plus préférées de la dispersion de l'invention correspondent à :

- une phase P1 comprenant des monomères vinyl aromatiques avec une phase P2 étant purement acrylique, la dispersion étant dans ce cas de type styrène-acrylique
25 ou
- une dispersion purement acrylique pour P1 et P2.

Ladite phase P1 peut comprendre et, de préférence, comprend un polymère de semence P0, avec P0 exempt de monomères M1 et M2 tels que définis ci-dessus, avec ladite phase P0 représentant en poids de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids
30 de ladite phase P1. Plus particulièrement, la phase P1 est obtenue avant ladite phase P2, laquelle phase P2 est obtenue par polymérisation des monomères correspondants à cette phase polymère, à une température inférieure ou égale et de préférence inférieure à Tg1 telle que définie ci-dessus. Encore plus préférentiellement, on se situe à une température (de polymérisation de P2) d'au moins 5 degrés inférieure à Tg1.

Selon une variante dans cette utilisation, ladite dispersion peut comprendre en dispersion avec les particules de polymère, au moins un composé comprenant au moins une fonction hydrazine ou hydrazide. Selon une option préférée, ladite dispersion ne comprend pas de tels additifs réactifs pour ladite utilisation.

5 De préférence, ledit composé organique volatil à capter ou à piéger, a une température d'ébullition sous pression atmosphérique inférieure à 250°C, plus préférentiellement inférieure à 100°C. Plus particulièrement, ledit composé organique volatil à capter ou à piéger est une aldéhyde parmi les aldéhydes en C₁ à C₈, qui peuvent être saturées ou insaturées et en particulier parmi le formol (ou formaldéhyde), l'acétaldéhyde,
10 le propanal, l'acroléine (acryaldéhyde), le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal ou l'octanal, de préférence le formol, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'hexanal et plus préférentiellement le formol.

Selon une variante de la présente invention, ladite utilisation concerne le polymère issu de ladite dispersion telle que définie ci-haut et ledit polymère est sous forme de film ou
15 sous forme de revêtement et en particulier sous forme de vernis ou de peinture, plus particulièrement sous forme de peinture.

L'utilisation selon l'invention de ladite dispersion sous forme de revêtement concerne plus particulièrement la protection et/ou la décoration de substrats, de préférence sélectionnés parmi le bois, le carton, le métal, le plastique, le plâtre, le béton, le fibrociment,
20 le verre.

Plus particulièrement, ladite utilisation est celle du polymère issu de ladite dispersion telle que décrite ci-dessus et ledit polymère est utilisé sous forme de couche fine ou de revêtement appliqué sur un substrat, en particulier sur un substrat poreux ou fibreux. Un substrat poreux convenable peut être du plâtre, papier mural (peint ou à peindre) ou papier
25 filtre ou carton ou bois ou panneau composite à renfort fibreux. Un substrat fibreux peut être un tissu de fibres ou un non tissé, éventuellement préimprégné d'un polymère thermoplastique. Ces deux types de substrats (poreux ou fibreux) sont caractérisés en particulier par la grande surface spécifique dudit substrat.

Selon une autre variante d'utilisation, ledit polymère issu de ladite dispersion est
30 utilisé sous forme de sonde qualitative ou quantitative de détection dudit composé volatil, en particulier desdites aldéhydes et plus particulièrement du formol.

L'utilisation selon la présente invention s'applique en particulier aux revêtements décoratifs.

Elle peut aussi s'appliquer aux revêtements de protection industriels.

Selon une préférence particulière, l'utilisation de ladite dispersion de polymère ou dudit polymère issu de ladite dispersion concerne le captage desdites aldéhydes, en particulier du formol, dans l'atmosphère au contact direct de la surface dudit polymère, plus particulièrement sous forme de couche fine de polymère ou de revêtement.

5 Selon une autre option alternative, ladite utilisation concerne le captage du formol dégagé par des revêtements appliqués comme sous-couche ou première couche par rapport au revêtement capteur, en particulier avec ledit revêtement capteur, issu de ladite dispersion de polymère, étant utilisé comme revêtement de surface, c'est-à-dire en contact avec l'air.

10 Selon une autre option, ladite utilisation concerne le captage du formol dégagé par un substrat avec ce dernier étant revêtu d'un revêtement capteur issu de ladite dispersion de polymère. Plus particulièrement, ledit substrat dégageant du formol peut être choisi parmi : bois aggloméré ou en sandwich ou contre-plaqué et collé par des colles urée-formol ou mélamine-formol, textile traité ou fibres traitées avec une composition de traitement
15 génératrice de formol. Des compositions de traitement de textile ou de fibres peuvent par exemple comprendre des groupements méthylols, en particulier des groupements fonctionnels N-méthylols, générateurs d'émissions de formol.

Selon une autre variante d'utilisation selon la présente invention, ladite utilisation concerne le captage du formol dégagé par un premier substrat « générateur », signifiant
20 « générateur de formol » et dans ce cas est appliqué en contact avec ledit substrat « générateur », un deuxième substrat « capteur », signifiant « capteur de formol », imprégné ou revêtu par ladite dispersion aqueuse de polymère ou imprégné ou revêtu par le polymère issu de ladite dispersion. Selon cette variante, ledit deuxième substrat « capteur » en contact avec ledit premier substrat « générateur » peut être choisi parmi les :
25 non tissés, tissus de fibres organiques ou minérales, en particulier tissus de fibres de verre, pour l'isolation ou pour la rénovation des murs intérieurs.

Selon une autre variante d'utilisation selon la présente invention, elle concerne l'imprégnation de filtres à air ou des filtres à fumée par ladite dispersion aqueuse de polymère. Comme exemple particulier de filtre à fumée, on peut considérer un filtre de
30 cigarette.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration expérimentale de la présente invention et de ses performances, sans limitation aucune de sa portée par lesdits exemples.

PARTIE EXPERIMENTALE**1) Référence des essais réalisés** : voir tableau 1 ci-dessous

Deux dispersions ont été réalisées, une selon l'invention (essai 1) et une comparative hors invention (essai 2). La dispersion selon l'invention de l'essai 1 est comparable à celle de l'essai 2 hors invention avec comme différence le fait que la dispersion selon l'essai 1 a des particules de polymères structurées en cœur/écorce comme indiqué au tableau 1 et celle de l'essai 2 est une dispersion courante sans particules structurées avec la composition des deux essais ajustée de sorte à avoir la même température de filmification avec une TMF de 5°C. La phase P1 dans le cas de l'essai 1 comprend comme monomère M1 le HDDA (2,5% en poids vs P1) et comme monomère M2 l'AMA (1,6% en poids vs P1).

La structure cœur/écorce est démontrée par microscopie AFM sur le film obtenu par coalescence de la dispersion de l'essai 1, avec l'image de la figure 1 montrant la phase dure du cœur apparaissant en clair et la phase continue coalescée autour desdits cœurs, correspondant à l'écorce apparaissant en sombre.

Des tests de collant par toucher au doigt sur les films obtenus montrent que le film obtenu avec la dispersion à particules structurées de l'essai 1 ne présente aucun collant et que le film obtenu avec la dispersion de l'essai 2 présente un collant au doigt (après au moins 24 h de séchage).

Tableau 1 : caractéristiques des essais réalisés

Référence essai	1	2
Type d'essai	invention	Hors invention (comparatif)
% en poids AAEM (monomère M3 vs poids global de polymère)	10*	10
% poids P1	40	-
% poids P2	60	-
Total	100	100
Tg1 Fox vs P1 (°C)	70	-
Tg2 Fox vs P2 (°C)	-10	-
Tg globale Fox (°C)	17**	-6
MFT mesurée ISO 2115 (°C)	5	5

* 16,6% par rapport à P2

** Tg globale calculée sous l'hypothèse de particule non structurée avec phases P1 et P2 miscibles

**Tableau 2 : Matières premières utilisées dans la synthèse
des dispersions des essais 1 et 2**

Constituant	Fonction technique	Nature chimique	Fournisseur
Aerosol® A102	Tensio-actif	Sulfosuccinate d'alcool gras éthoxylé, sel de sodium (C ₁₀ -C ₁₂) solution à 30% dans l'eau	Cytec
Disponil® FES 32	Tensio-actif	Sulfate d'alcool gras polyglycol éther, sel de sodium solution à 31% dans l'eau	Cognis
Tergitol® 15S9	Tensio-actif	Alcool gras éthoxylé secondaire avec 9 OE, 100%	Dow
Emulan® TO 4070	Tensio-actif	Alcool gras éthoxylé avec 40 OE, 70%	BASF
HDDA	Réticulant	Hexanediol diacrylate (HDDA)	Sartomer
ABu	Monomère	Acrylate de Butyle	Arkema
MAM	Monomère	Méthacrylate de Methylene	Arkema
AA	Monomère	Acide Acrylique	Arkema
AMA	Monomère	Acide Méthacrylique	Arkema
AAEM	Réticulant	AcétoAcétoxyEthylMéthacrylate	Eastman
nDDM	Mercaptan	n-dodécylmercaptan	Acros
MPP	Mercaptan	Acide mercaptopropionique à 80%	Acros
Na ₂ S ₂ O ₈	Peroxyde	Persulfate de sodium	Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₅	Réducteur	Métabisulfite de sodium	Prolabo
TBHP	Peroxyde	Ter-butyle hydroperoxyde à 70%	Aldrich
SFS	Réducteur	Formaldéhyde sulfoxylate de sodium	Bruggeman
NaOH	Neutralisation	Hydroxyde de sodium	Prolabo
Acticide MBS	Biocide	Solution aqueuse de méthylisothiazoline (MIT) et de benzisothiazolinone (BIT) (2,5% MIT / 2,5% BIT)	Thor

Toutes les valeurs de Tg calculées sont calculées selon la loi de Fox, comme
5 indiqué déjà dans la description.

Les valeurs des Tg des homopolymères correspondant aux monomères utilisés, pour les besoins du calcul des Tg d'après la loi de Fox, sont données en °C, au tableau 2a) ci-dessous.

5 Tableau 2a) : Tg des homopolymères des monomères utilisés,
pour la relation de Fox

Monomère i	Abréviation	Tg (°C)
Acide acrylique	AA	106
Acide méthacrylique	AMA	228
Acrylate de butyle	ABu	-54
Méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle	AAEM	18
Méthacrylate de méthyle	MAM	105

La TMF (température minimale de filmification) est mesurée selon la norme ISO 2115.

10 La viscosité citée est une viscosité Brookfield à 10 rpm selon la norme ISO 2555. L'extrait sec de la dispersion aqueuse est mesuré selon la norme ISO 3251.

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

20 L'image en microscopie AFM est réalisée sur un appareil : AFM Nanoscope IIIa (Digital Instrument Veeco) en mode tapping sur film obtenu après dépôt d'une goutte de dispersion aqueuse selon essai 1, diluée 100 fois sur une lamelle de mica et séchage d'au moins 24 h à l'ambiante.

2) Mode opératoire essai 1

Matériel utilisé

25 Un réacteur en verre de 3 l en contenance interne, 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 est utilisé. Le réacteur comporte le nombre de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction séparée des différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'inertage à l'azote de l'ensemble (mise sous atmosphère

inerte d'azote). L'étanchéité est vérifiée avant chaque synthèse. L'installation est équipée d'un système permettant de contrôler les débits d'introduction des composants.

Préparation de la charge initiale en pied de cuve

- 5 14,1 g de Disponil® FES 32 sont solubilisés dans 327 g d'eau déminéralisée en pied de cuve. La température du pied de cuve est portée à 85°C.

Préparation de la semence P0

Mélanger 6,9 g de MAM + 6,9 g d'ABu.

10

Préparation de la préémulsion P'1

4,2 g d'Aerosol® A102, 7,1 g de Disponil® FES 32 sont dispersés dans 44,1 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :

- 15 - 130,9 g de MAM
 - 18,5 g d'ABu
 - 4,2 g d'HDDA
 - 2,8 g d'AMA

20 La préémulsion ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation. Elle sera utilisée pour la synthèse du cœur P1 de la particule, composé de P0 et P'1 (P1 = P0 + P'1).

Préparation de la préémulsion P2

25 4,2 g d'Aerosol® A102, 9,1 g de Tergitol® 15S9 sont dispersés dans 74,4 g d'eau sous bonne agitation. Sont ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 70 g de MAM
- 135,7 g d'ABu

30 On obtient une préémulsion blanche et stable. 10% de cette préémulsion, soit 29,3 g seront prélevés et utilisés pour réaliser un ensemencement avant la coulée de P2. Puis, sont ajoutés dans la préémulsion, toujours sous bonne agitation :

- 42,4 g d'AAEM
- 8,5 g d'AA
- 1,06 g de MPP
- 0,08 g de nDDM

Cette préémulsion, P2, blanche et stable, servira à la synthèse de l'écorce (P2) de la particule.

Préparation des solutions de catalyseurs

- 5 1,48 g de persulfate de sodium sont solubilisés dans 28,2 g d'eau.
 0,42 g de métabisulfite de sodium sont solubilisés dans 3,8 g d'eau.
 0,6 g de TBHP (70%) sont solubilisés dans 2,65 g d'eau.
 0,34 g de SFS sont solubilisés dans 8,1 g d'eau.

10 **Procédé de polymérisation**

i) Ensemencement P0

 Le pied de cuve avec la charge initiale étant stable à 85°C, est introduit, pour l'ensemencement P0, le mélange précisé ci-haut de MAM et d'ABu. Une fois la température stabilisée, 70% de la solution de persulfate de sodium sont ajoutés. Le maximum
15 d'exothermie marque la fin de cette étape, la taille de particule est d'environ 30 nm et la conversion est supérieure à 70%.

ii) Synthèse du cœur P1

 L'introduction de la préémulsion P'1 dure 120 minutes, à une température de
20 polymérisation de 85°C.

iii) Etape de cuisson thermique et refroidissement

 La température est maintenue pendant 60 minutes à 85°C. A la fin de la cuisson thermique, le milieu réactionnel est refroidi à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.
25

iv) Synthèse de l'écorce P2

 A 65°C, l'ensemencement constitué de 29,3 g de fraction de P2 (sans monomères fonctionnels, ni agents de transfert) est introduit dans le réacteur. On mélange pendant au moins 5 min avant le début des introductions séparées :

- 30 - 100% restant de la seconde préémulsion P2
 - 30% restant de la solution d'initiateur (persulfate de sodium)
 - 100% de la solution d'activateur (métabisulfite de sodium)

 Pendant les coulées qui durent 150 minutes, la température du milieu est maintenue à 65°C. Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 30 minutes à 65°C.

Traitement redox

Les solutions de TBHP et SFS sont ajoutées à 65°C en 30 minutes. Ce traitement redox est suivi d'une cuisson à 65°C pendant 30 minutes avant refroidissement à température ambiante.

5

v) Additions finales

A 30-35°C, le latex est neutralisé par addition de soude à pH 8 et post-additionné d'un biocide. Il est ensuite filtré sur toile de 100 µm. L'extrait sec est de 44,5%.

La taille de particule finale est d'environ 90 nm ; la viscosité est inférieure à 100 mPa.s ; la TMF mesurée est de 5°C.

10

3) Mode opératoire de l'essai 2

Matériel utilisé

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 est utilisé. Le réacteur comporte le nombre de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction séparée des 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.

15

20

Préparation de la charge initiale en pied de cuve

33 g de Disponil® FES 32 sont solubilisés dans 802 g d'eau déminéralisée en pied de cuve. La température du pied de cuve est portée à 85°C.

25

Préparation de la semence P0

Mélanger 17,9 g de MAM + 17,9 g d'ABu.

Préparation de la préémulsion P' complémentaire

11 g d'Aerosol® A102, 29,3 g de Disponil® FES 32 et 23,6 g d'Emulan® TO 4070 sont dispersés dans 316,7 g d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

30

Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :

- 356 g de MAM
- 565 g d'ABu
- 35 - 110 g d'AAEM
- 11 g d'HDHA

35

- 5,5 g d'AMA
- 16,5 g d'AA

La préémulsion P' ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation. Elle sera utilisée pour la synthèse de la particule de polymère P, composé
5 de P0 et P' comme définis pour cet essai 2 ($P = P0 + P'$).

Préparation des solutions de catalyseurs

- 3,9 g de persulfate de sodium sont solubilisés dans 73,2 g d'eau.
- 1,6 g de TBHP (70%) sont solubilisés dans 6,9 g d'eau.
- 10 0,9 g de SFS sont solubilisés dans 21,1 g d'eau.

Procédé de polymérisation

- i) Ensemencement P0
Le pied de cuve avec la charge initiale étant stable à 85°C, est introduit, pour
15 l'ensemencement P0, le mélange précisé ci-haut de MAM et d'ABu. Une fois la température stabilisée, 20% de la solution de persulfate de sodium sont ajoutés. Le maximum d'exothermie marque la fin de cette étape. La taille de particule est d'environ 40 nm et la conversion est supérieure à 70%.
- 20 ii) Synthèse de la particule de polymère P (non structurée)
L'introduction de la préémulsion P' dure 240 minutes à une température de polymérisation de 85°C. Conjointement, on introduit 71,1% de la solution de persulfate de sodium durant le même temps.
- 25 iii) Etape de consommation des monomères résiduels, de cuisson thermique et de refroidissement
Après la fin de l'introduction de la préémulsion P', on coule, toujours à 85°C, les 8,9% restants de la solution de persulfate de sodium. La température est maintenue pendant 20 minutes à 85°C. A la fin de la cuisson thermique, le milieu réactionnel est refroidi
30 à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.
- iv) Traitement redox
Les solutions de TBHP et SFS sont ajoutées à 65°C en 30 minutes. Ce traitement redox est suivi d'une cuisson à 65°C pendant 30 minutes avant refroidissement à
35 température ambiante.

v) Additions finales

A 30-35°C, le latex est neutralisé à pH 8 par addition de soude et post-additionné d'un biocide. Il est ensuite filtré sur toile de 100 µm. L'extrait sec est de 45,5%.

La taille de particule finale est d'environ 90 nm, la viscosité est inférieure à
5 200 mPa.s, la TMF mesurée est de 5°C.

4) Evaluation de la performance de captage du formaldéhyde

4.1) Méthode de test

La performance du produit testé à réduire, par captage la concentration en
10 formaldéhyde dans l'air intérieur, est évaluée en utilisant la norme ISO 16000-23. ISO
16000-23 précise une méthode générale d'essai en laboratoire pour évaluer la réduction de
concentration en formaldéhyde par des matériaux de construction sportifs. Elle est basée
sur la méthode de la chambre de test telle que spécifiée dans la norme ISO 16000-9 où la
chambre de test doit simuler les paramètres de la pièce de référence.

15 L'échantillon à tester est appliqué selon un facteur de charge spécifique et placé
dans une chambre de test (l'échantillonnage, le transport et le stockage des échantillons à
tester et la préparation des échantillons à tester étant spécifiés dans la norme ISO 16000-
11).

L'air d'alimentation est dopé en formaldéhyde pour mesurer le flux de sorption et la
20 masse de saturation par unité de surface. Le premier indique directement la performance
des échantillons par rapport à la réduction de la concentration en formaldéhyde à un
moment donné. La seconde (masse de saturation par unité de surface) se rapporte à la
capacité d'un échantillon testé à maintenir cette performance.

Concrètement, à des intervalles de temps sélectionnés, un volume connu d'air est
25 prélevé de la chambre de test. Le formaldéhyde est ainsi piégé et transformé en dérivé
hydrazone par une cartouche remplie de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH (2,4-
dinitrophényl hydrazine). Le dérivé hydrazone stable formé est désorbé avec de
l'acétonitrile et analysé par HPLC avec un détecteur ultraviolet (l'échantillonnage de l'air et
les méthodes d'analyse pour la détermination du formaldéhyde sont spécifiés dans la norme
30 ISO 16000-3).

Les résultats obtenus sont ensuite exprimés en concentration de formaldéhyde dans
la chambre en µg/m³ et/ou en tant que flux de sorption en µg/m² par heure.

La performance de l'échantillon à tester dans sa capacité de réduction de la
concentration en formaldéhyde est évaluée en comparant la quantité de formaldéhyde
35 trouvée dans la chambre contenant l'échantillon à tester à celle de la chambre vide (sans

échantillon). La consommation de formaldéhyde FC par ledit échantillon testé (en %) peut ensuite être ainsi calculée (voir § 5.3) ci-dessous pour définitions des grandeurs mesurées).

5.2) Conditions opératoires

- 5 Paramètres de test dans la chambre d'émission :
 - Volume de la chambre : 119 l
 - Température : 23 ± 1°C
 - Humidité relative : 50 ± 5%
 - Taux de renouvellement d'air : 0,5 h⁻¹
- 10 Facteur de charge : 1 m²/m³

Préparation de l'échantillon

- 1 couche de revêtement à l'état humide (dispersion aqueuse) à 100 g/m².
- Injection formaldéhyde : concentration constante dans la chambre durant la durée
- 15 du test avec une concentration moyenne dans la chambre de 78 µg/m³.

Méthode d'analyse

- Méthode : ISO 16000-23, EN ISO 16000-3
- Principe : HPLC-UV
- 20 Limite de détection formaldéhyde : 3 µg/m³
- Incertitude sur détection/analyse du formaldéhyde par HPLC-détecteur UV : ± 22%.

5.3) Résultats

Les résultats de consommation du formaldéhyde (FC) sont présentés au tableau 3 ci-dessous. La consommation de formaldéhyde FC (en %) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$FC = (C_{\text{entrée}} - C_{\text{chambre}}) / C_{\text{entrée}}$$

avec les définitions de C_{entrée} et de C_{chambre} étant les mêmes que celles ci-dessous pour le calcul du flux de sorption F.

30

Tableau 3 : Consommation en formaldéhyde FC (%)

Réf échantillon / Durée	4 heures	8 heures	1 jour	7 jours
Essai 1	76	56	42	26
Essai 2	36	15	18	2

Les résultats de flux de sorption F du formaldéhyde sont présentés au tableau 4 ci-dessous.

Le flux de sorption F est calculé selon la formule suivante :

$$F = (C_{\text{entrée}} - C_{\text{chambre}}) * Q_c / A$$

5 Avec :

F : flux de sorption en $\mu\text{g}/\text{m}^2$ par heure

FC : consommation de formaldéhyde en %, comme défini ci-haut

$C_{\text{entrée}}$: concentration à l'entrée de la chambre, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

C_{chambre} : concentration dans la chambre, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

10 Q_c : flux d'air dopé en formaldéhyde dans la chambre = $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$

$A = 0,119 \text{ m}^2$ représentant la surface de l'échantillon (revêtement)

Tableau 4 : Flux de Sorption de formaldéhyde F (en $\mu\text{g}/\text{m}^2$ par heure)

Réf échantillon / Durée	4 heures	8 heures	1 jour	7 jours
Essai 1	31	23	18	8
Essai 2	15	6	8	1

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère, en particulier du polymère issu de ladite dispersion, pour le captage et piégeage irréversible d'au moins un composé volatil
- 5 organique porteur d'une fonction parmi aldéhyde, cétone ou amine, de préférence composé organique volatil porteur d'une fonction aldéhyde, avec ladite dispersion ayant une température minimum de filmification TMF de 0 à 50°C, de préférence de 0 à 40°C mesurée selon la norme ISO 2115 et comprenant des particules de polymère structurées en cœur/écorce P1/P2 dur/mou, avec
- 10 - P1 étant la phase de polymère dur en cœur de ladite particule, avec une température de transition vitreuse Tg1 allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C et ladite phase P1 comprenant dans sa structure des unités issues d'au moins un monomère M1 possédant au moins deux insaturations éthyléniques copolymérisables et ayant une fonction d'agent réticulant et des unités issues d'au
- 15 moins un monomère M2 éthyléniquement insaturé porteur d'au moins une fonction acide carboxylique et/ou anhydride carboxylique
- P2 étant la phase de polymère mou en écorce ayant une température de transition vitreuse Tg2 allant de -20 à 40°C, de préférence de -20 à 30°C, plus préférentiellement de -20 à 20°C avec P2 représentant de 40 à 85%, de préférence
- 20 de plus de 50% et jusqu'à 85% en poids du poids total de P1 + P2 et comprenant dans sa structure, des unités issues d'au moins un monomère M3 porteur d'une insaturation éthylénique polymérisable et en plus d'un groupement fonctionnel uréido ou d'un groupement fonctionnel possédant un hydrogène mobile en alpha d'un carbonyle cétonique.
- 25 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit groupement fonctionnel dudit monomère M3 est sélectionné parmi les groupements uréido, acétoacétoxy ou diacétone.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit monomère M3 est sélectionné parmi la diacétone acrylamide (DAAM), l'acétoacétoxy éthyl (méth)acrylate
- 30 (AAEM) ou l'acétoacétoxy propyl (méth)acrylate (AAPM), la N-(2-(méth)acryloyloxyéthyl)éthylène urée (ou uréido éthyl (méth)acrylate : UMA), en particulier l'acétoacétoxy éthyl (méth)acrylate (AAEM).
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le taux dudit monomère M3 porteur dudit groupement fonctionnel, de préférence diacétone,
- 35 acétoacétoxy ou uréido, plus préférentiellement acétoacétoxy, varie de 50 à 1000 et de préférence de 100 à 700 mmoles par kg dudit polymère (P1 + P2).

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit monomère M3 est présent dans ladite phase P2 à un taux en poids de 1 à 25%, de préférence de 2,5 à 25% et plus préférentiellement de 5 à 15% par rapport au poids total de P1 + P2.
- 5 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend en plus, au moins un agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophiles, en particulier portant un groupement ionique.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend au moins un deuxième agent de transfert sélectionné parmi les mercaptans hydrophobes avec un rapport en poids d'agent hydrophile sur agent hydrophobe supérieur à 1 et de préférence supérieur à 1,5.
- 10 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le taux global desdits premier et deuxième agents de transfert représente en poids de 0,02 à 2% et de préférence de 0,05 à 1,5% par rapport au poids total des phases P1 + P2.
- 15 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la différence entre lesdites Tg1 et Tg2 varie de 20 à 140°C et de préférence de 30 à 115°C.
10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que lesdits monomères M1 et M2 de la phase P1 représentent un taux global en poids allant de 0,5 à 10% et de préférence de 1 à 8% du poids total de la phase P1 avec ledit monomère M2 représentant de 0,1 à 5% et de préférence de 0,2 à 4% en poids de ladite phase P1.
- 20 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la phase P2 comprend également au moins un monomère M2 tel que défini selon la revendication 1, avec des taux respectifs en poids de M2 dans les phases P1 et P2 choisis de sorte que le rapport du taux en poids de M2 dans P1 sur le taux de M2 dans P2 varie de 1/1 à 1/10 et de préférence de 1/2 à 1/8.
- 25 12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite phase P2 comprend, en plus, au moins un monomère M4 porteur en plus de l'insaturation éthylénique polymérisable, d'au moins un groupement fonctionnel sélectionné parmi : hydroxy, amine, oxirane, phosphates, phosphonates ou phosphinates, amide, sulfate ou sulfonate, imide, aziridine, oxazoline ou imidazole, sous condition que le choix des monomères M4 soit réalisé de manière à éviter une réaction entre les différents groupements de monomères M4 ou entre les groupements des monomères M4 et les groupements des autres monomères.
- 30

13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite phase P1 est obtenue avant ladite phase P2 et en ce que ladite phase P2 est obtenue par polymérisation à une température inférieure ou égale et de préférence inférieure à Tg1.
14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ladite dispersion comprend en dispersion avec les particules de polymère, au moins un composé comprenant au moins une fonction hydrazine ou hydrazide.
15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ledit composé organique volatil à capter ou à piéger a une température d'ébullition sous pression atmosphérique inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 100°C.
- 10 16. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que ledit composé organique volatil à capter ou piéger est une aldéhyde parmi les aldéhydes en C₁ à C₈ et en particulier le formol, l'acétaldéhyde, le propanal, l'acroléine (acrylaldéhyde), le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal ou l'octanal, de préférence le formol, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'hexanal et plus préférentiellement le formol.
- 15 17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'il s'agit du polymère issu de ladite dispersion et que ledit polymère est sous forme de film ou sous forme de revêtement, en particulier sous forme de vernis ou de peinture, plus particulièrement sous forme de peinture.
18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'il s'agit du polymère issu de ladite dispersion et que ledit polymère est utilisé sous forme de couche fine ou de revêtement appliqué sur un substrat, en particulier sur un substrat poreux ou fibreux.
- 20 19. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'il s'agit du polymère issu de ladite dispersion et que ledit polymère est utilisé sous forme de sonde qualitative ou quantitative de détection dudit composé volatil, en particulier des aldéhydes et plus particulièrement du formol.
- 25 20. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle s'applique aux revêtements décoratifs.
21. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle s'applique aux revêtements de protection industriels.
- 30 22. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisée en ce qu'elle concerne le captage des aldéhydes, en particulier du formol dans l'atmosphère au contact direct de la surface dudit polymère, en particulier sous forme de couche fine de polymère ou de revêtement.

23. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle concerne le captage du formol dégagé par des revêtements appliqués en sous-couche ou première couche par rapport au revêtement capteur, en particulier avec ledit revêtement capteur utilisé comme revêtement de surface.
- 5 24. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle concerne le captage du formol dégagé par un substrat et que dans ce cas ce dernier est revêtu ou imprégné d'un revêtement capteur issu de ladite dispersion de polymère.
25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que ledit substrat dégageant du formol est choisi parmi : bois aggloméré ou en sandwich ou contreplaqué et collé par
10 des colles urée-formol ou mélamine-formol, textile traité ou fibres traitées avec une composition de traitement génératrice de formol.
26. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle concerne le captage du formol dégagé par un premier substrat « générateur » et que dans ce cas est appliqué en contact avec ledit substrat « générateur », un deuxième substrat « capteur »
15 imprégné ou revêtu par ladite dispersion aqueuse de polymère ou par le polymère issu de ladite dispersion.
27. Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce que ledit deuxième substrat « capteur » en contact avec ledit premier substrat « générateur » est choisi parmi : non
20 tissés, tissus de fibres organiques ou minérales, en particulier tissus de fibres de verre, pour l'isolation ou pour la rénovation des murs intérieurs.
28. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle concerne l'imprégnation de filtres à air ou des filtres à fumée, par ladite dispersion aqueuse de polymère.

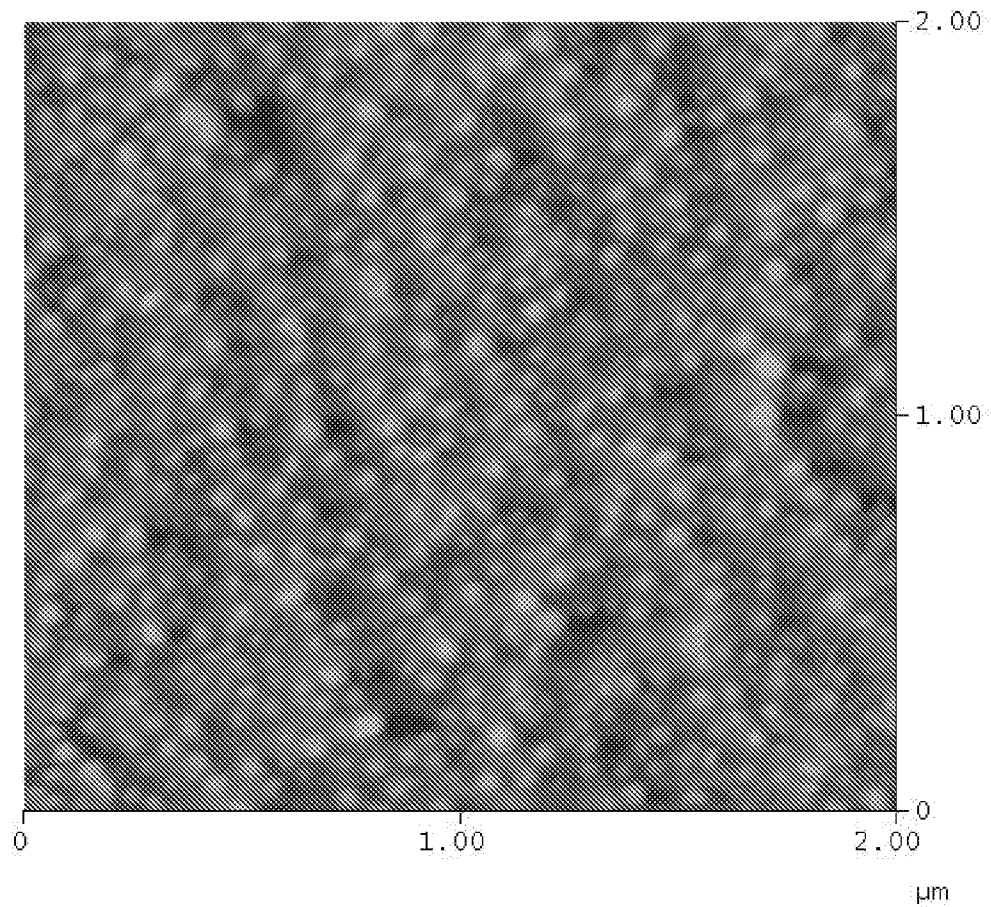


FIG. 1

Image AFM du film obtenu avec la dispersion de l'essai 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/02 C08F2/24
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/191573 A1 (ECOAT [FR]) 4 December 2014 (2014-12-04) cited in the application abstract page 1, lines 20-21 page 2, lines 23-25 page 3, lines 14-15 page 9, lines 17-30	1-28
A	WO 2011/009560 A1 (CRAY VALLEY SA [FR]; BETREMIEUX ISABELLE [FR]; BOONE ALAIN [FR]; LOZE) 27 January 2011 (2011-01-27) abstract; claims 40-42 ----- -/--	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 January 2016	Date of mailing of the international search report 04/02/2016
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Artos Fernández, V
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053311

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 808 038 A1 (OMNIUM NAT IND DES PEINTURES [FR]) 3 December 2014 (2014-12-03) cited in the application abstract -----	1-28
A	EP 2 496 649 A1 (SAINT GOBAIN ADFORS [FR]) 12 September 2012 (2012-09-12) abstract -----	1-28
A	US 4 468 498 A (KOWALSKI ALEXANDER [US] ET AL) 28 August 1984 (1984-08-28) abstract -----	1-28
A	US 2008/134893 A1 (KUO THAUMING [US] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12) paragraphs [0015] - [0017], [0026] -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2015/053311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014191573 A1	04-12-2014	FR 3006322 A1 WO 2014191573 A1	05-12-2014 04-12-2014

WO 2011009560 A1	27-01-2011	CA 2767173 A1 CN 102574936 A EA 201270189 A1 EP 2456791 A1 ES 2436272 T3 FR 2948374 A1 KR 20120050458 A MY 150475 A PT 2456791 E US 2012121903 A1 WO 2011009560 A1	27-01-2011 11-07-2012 28-02-2013 30-05-2012 30-12-2013 28-01-2011 18-05-2012 30-01-2014 25-11-2013 17-05-2012 27-01-2011

EP 2808038 A1	03-12-2014	EP 2808038 A1 FR 3006323 A1	03-12-2014 05-12-2014

EP 2496649 A1	12-09-2012	CN 102666741 A EP 2496649 A1 ES 2464767 T3 FR 2952067 A1 JP 2013510216 A RU 2012122795 A US 2012245267 A1 WO 2011055073 A1	12-09-2012 12-09-2012 04-06-2014 06-05-2011 21-03-2013 10-12-2013 27-09-2012 12-05-2011

US 4468498 A	28-08-1984	NONE	

US 2008134893 A1	12-06-2008	US 2008134893 A1 WO 2008073211 A2	12-06-2008 19-06-2008

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D53/02 C08F2/24 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C08F</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 2014/191573 A1 (ECOAT [FR]) 4 décembre 2014 (2014-12-04) cité dans la demande abrégé page 1, lignes 20-21 page 2, lignes 23-25 page 3, lignes 14-15 page 9, lignes 17-30</p>	1-28
A	<p>WO 2011/009560 A1 (CRAY VALLEY SA [FR]; BETREMIEUX ISABELLE [FR]; BOONE ALAIN [FR]; LOZE) 27 janvier 2011 (2011-01-27) abrégé; revendications 40-42</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-28
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">26 janvier 2016</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">04/02/2016</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;">Artos Fernández, V</p>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 808 038 A1 (OMNIUM NAT IND DES PEINTURES [FR]) 3 décembre 2014 (2014-12-03) cité dans la demande abrégé -----	1-28
A	EP 2 496 649 A1 (SAINT GOBAIN ADFORS [FR]) 12 septembre 2012 (2012-09-12) abrégé -----	1-28
A	US 4 468 498 A (KOWALSKI ALEXANDER [US] ET AL) 28 août 1984 (1984-08-28) abrégé -----	1-28
A	US 2008/134893 A1 (KUO THAUMING [US] ET AL) 12 juin 2008 (2008-06-12) alinéas [0015] - [0017], [0026] -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053311

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014191573 A1	04-12-2014	FR 3006322 A1 WO 2014191573 A1	05-12-2014 04-12-2014
WO 2011009560 A1	27-01-2011	CA 2767173 A1 CN 102574936 A EA 201270189 A1 EP 2456791 A1 ES 2436272 T3 FR 2948374 A1 KR 20120050458 A MY 150475 A PT 2456791 E US 2012121903 A1 WO 2011009560 A1	27-01-2011 11-07-2012 28-02-2013 30-05-2012 30-12-2013 28-01-2011 18-05-2012 30-01-2014 25-11-2013 17-05-2012 27-01-2011
EP 2808038 A1	03-12-2014	EP 2808038 A1 FR 3006323 A1	03-12-2014 05-12-2014
EP 2496649 A1	12-09-2012	CN 102666741 A EP 2496649 A1 ES 2464767 T3 FR 2952067 A1 JP 2013510216 A RU 2012122795 A US 2012245267 A1 WO 2011055073 A1	12-09-2012 12-09-2012 04-06-2014 06-05-2011 21-03-2013 10-12-2013 27-09-2012 12-05-2011
US 4468498 A	28-08-1984	AUCUN	
US 2008134893 A1	12-06-2008	US 2008134893 A1 WO 2008073211 A2	12-06-2008 19-06-2008