

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 491 081

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 18152

(54) Procédé de préparation d'émulsions aqueuses de résines alkydes séchant par oxydation, émulsions aqueuses de ce type et leur utilisation notamment comme liants pour peintures et vernis.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 D 5/02, 3/66.

(22) Date de dépôt 25 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Autriche, 29 septembre 1980, n° A 4846/80.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : VIANOVA KUNSTHARZ AG, résidant en Autriche.

(72) Invention de : Bertram Zückert.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé de préparation d'émulsions aqueuses de résines alkydes séchant par oxydation, émulsions aqueuses de ce type et leur utilisation notamment comme liants pour peintures et vernis.

5 La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'émulsions aqueuses de résines alkydes séchant par oxydation, émulsions aqueuses de résines alkydes de ce type, et à leur utilisation en tant que liants pour des peintures et vernis séchant à l'air ou au four.

10 Dans un grand nombre de brevets, on décrit la préparation de résines alkydes émulsionnables dans l'eau par modification à l'aide de polyéthylène-glycol (PEG) (cf. entre autre les brevets US n° 2 634 245, 2 853 459, 3 133 032, 3 223 659, 3 379 548, 3 437 615, 3 437 618, 15 3 442 835, 3 457 206, 3 639 315), la DT-OS N° 1 495 032 ou les brevets G.B. N° 1 038 696 et 1 044 821.

20 L'aptitude à l'émulsion de ces résines est due à leur structure amphipatique ; la plus grande partie de la molécule de résine est hydrophobe mais les chaînes de PEG incorporées et les groupes COOH neutralisés par des amines sont hydrophiles. En outre, les charges négatives des groupes $-COO^-$ empêchent, par répulsion électrostatique, la coagulation des gouttelettes d'émulsion. En augmentant la concentration en motifs 25 PEG et groupes carboxyles, on obtient des résines alkydes qui peuvent être émulsionnées spontanément dans l'eau, c'est-à-dire sans application de grands taux de cisaillement, par addition d'amines. Il se forme alors des "microémulsions" transparentes qui sont en équilibre 30 thermodynamique et, par conséquent, stables.

Malgré cela, les émulsions de résines alkydes de la technique antérieure présentent une stabilité insuffisante à la conservation. La raison en est que les molécules de résines alkydes, en présence d'eau, sont elles-mêmes instables : les résines alkydes sont des polyesters et peuvent, par conséquent, être dégradées par hydrolyse. 35 L'hydrolyse se déclenche aux endroits où la résine et l'eau sont en contact, c'est-à-dire à la périphérie des

gouttelettes d'émulsion. Or, les chaînes hydrophiles de PEG et les groupes carboxylates se trouvent dans cette périphérie. Les liaisons entre ces groupes et la chaîne principale de la molécule de résine alkyde sont donc particulièremment exposées.

Dans les procédés décrits dans les brevets énumérés ci-dessus, le PEG est incorporé par estérification directe ou par transestérification. Les groupes acides dérivent essentiellement de groupes hémi-esters o-phthaliques. Dans ces cas, les liaisons esters porteuses se trouvent immédiatement au voisinage de l'enveloppe d'hydrate du groupe hydrophile et sont donc facilement attaquées. Dans la mesure où elles sont coupées, il y a amoindrissement du caractère amphipatique de la molécule et de la charge négative des gouttelettes d'émulsion, ce qui conduit finalement à la coagulation.

Par suite, on a déjà tenté de diminuer la vitesse d'hydrolyse en incorporant des segments moléculaires hydrophobes et insaponifiables entre les groupes hydrophiles et la liaison ester la plus voisine. Selon le brevet AT N° 356 227 correspondant à la demande EP publiée n° 0002488 on éthérifie d'abord le PEG par un excès de résol d'alkyl-phénol et par l'intermédiaire des groupes méthysol restants, on fixe par condensation sur de l'huile de bois avec formation de chaînons de liaison cycliques du type chromanne. L'huile de bois modifiée dans ces conditions est ensuite transformée en résine alkyde. Selon la DE-OS N° 2 416 658, on remplace l'acide o-phthalique en partie par des adducts de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'acides gras insaturés. Dans les deux cas, comme on pouvait s'y attendre, on observe une meilleure stabilité à la conservation de l'émulsion.

Toutefois, on est parvenu pour la première fois à une amélioration déterminante en mettant au point des procédés décrits dans les demandes de brevets AT non publiées A 6965/79 du 29.10.79 et A 7335/79 du 19.11.79. (correspondant aux demandes EP No 80 106533.5 et 80 106672.1) dans ces demandes de brevets on introduit le PEG sous la forme de produits d'éthérification de résols d'alkyl-

phénols ou d'esters d'acides gras hydroxylés, et les groupes carboxyles sous la forme de polymérisats acides. Ces polymérisats acides sont préparés par copolymérisation de l'acide méthacrylique avec des acides gras insaturés des types acide linoléique et acide linolénique, et des monomères vinyliques et/ou acryliques qui, en dehors de la double liaison C-C, ne portent pas d'autres groupes fonctionnels. Les polymérisats sont mis à réagir avec des produits intermédiaires de la préparation des résines alkydes, à bas poids moléculaire et pratiquement exempts de groupes carboxyles, dans des conditions telles qu'il y a estérification quantitative des groupes carboxyles des acides gras alors que les groupes acides tertiaires du polymérisat provenant de l'acide méthacrylique, restent essentiellement libres. Ces groupes acides, après neutralisation par des amines, servent à stabiliser l'émulsion. La scission par hydrolyse est alors extrêmement difficile car il existe de gros segments moléculaires hydrophobes entre les groupes acides et les liaisons esters les plus voisines.

A l'occasion de nouveaux développements du principe de synthèse décrit, on a constaté que le polymérisat acide était le composant qui avait l'influence la plus forte sur les propriétés de l'émulsion. On peut admettre que les segments de polymérisats en raison de l'accumulation des groupes carboxyles, se disposent préférentiellement dans l'enveloppe des gouttelettes et, à cet endroit, et en plus de la stabilisation électrostatique, exercent la fonction d'un colloïde protecteur insaponifiable. On a pu, ainsi, en réglant aux conditions optimales la composition et les modes opératoires de préparation et d'incorporation des polymérisats acides, préparer des émulsions de résines alkydes présentant une exceptionnelle stabilité au stockage et qui ne contenaient que 3 à 4 % de PEG, par rapport à la résine solide. En raison de la faible teneur en PEG, ces émulsions de résines alkydes sont comparables aux solutions connues de résines alkydes par la résistance à l'état du film.

On a en outre constaté que, dans certains domaines d'application, par exemple dans le cas d'émulsions de résines alkydes pour peintures et vernis industriels séchant par oxydation avec séchage forcé, on pouvait utiliser des produits intermédiaires de résines alkydes dans lesquels le PEG était incorporé par estérification directe. Par suite, et comparativement aux procédés décrits en dernier, on dispose d'un avantage : on peut supprimer un stade opératoire et, par suite, une partie des frais de production. Comparativement au procédé décrit dans la demande de brevet AT A 6965/79, on dispose encore d'un autre avantage : on peut préparer des résines alkydes qui jaunissent peu pour peinture de finition en nuances claires.

L'invention concerne, en conséquence, un procédé de préparation d'émulsions aqueuses perfectionnées de résines alkydes modifiées par le PEG et séchant par oxydation, caractérisé en ce que l'on fait réagir par estérification :

70 à 85 % en poids d'un produit intermédiaire de résine alkyde, à bas poids moléculaire, contenant de 15 à 45 % en poids d'acides gras siccatisifs, présentant un indice de viscosité limite de 4,5 à 8,5 (mesuré dans le chloroforme à 20° C), un indice d'acide inférieur à 10, de préférence inférieur à 5 mg de KOH/g, un indice d'hydroxyle de 80 à 200 mg de KOH/g et une teneur en polyéthylène-glycol (PEG) incorporé par estérification de 4 à 8 % en poids, éventuellement à l'état de mélanges de produits intermédiaires de résines alkydes contenant du PEG et exempts de PEG, avec

15 à 30 % en poids d'un polymérisat qui a été préparé par copolymérisation de 10 à 25 % en poids d'acide méthacrylique avec 30 à 55 % en poids d'un acide gras insaturé et 30 à 60 % en poids de composés vinyliques ou vinylidéniques, ne portant pas de groupe fonctionnel autre que la double liaison,

jusqu'à un indice d'acide de 10 à 25 mg de KOH/g, un indice de viscosité intrinsèque de 8 à 15 ml/g (mesuré dans le chloroforme à 20° C), après quoi on émulsionne dans l'eau la résine alkyde modifiée dans ces conditions, qui

présente une teneur en PEG de 3,4 à 6 % en poids, par neutralisation des groupes acides à l'aide d'ammoniac ou d'amines organiques et adjonction de 20 % en poids au maximum de solvants organiques auxiliaires.

5 Le procédé selon l'invention permet de préparer des émulsions de résines alkydes convenant tout particulièrement pour les peintures et vernis industriels séchant par oxydation. La teneur en PEG de ces résines alkydes se situe entre 3,4 et 6 % en poids.

10 On utilise en tant que produits intermédiaires de résines alkydes des résines alkydes à bas poids moléculaire présentant un indice de viscosité limite de 4,5 à 8,5 ml/g, la mesure étant faite dans le chloroforme à 20° C, un indice d'acide inférieur à 10, de préférence 15 inférieur à 5 mg de KOH/g et un indice d'hydroxyle de 80 à 200 mg de KOH/g. Les produits intermédiaires de résines alkydes contiennent de 15 à 45 % en poids d'acides gras siccatisifs et de 4 à 8 % en poids de polyéthylène-glycol (PEG) à un poids moléculaire moyen de 500 à 20 5000, de préférence 1000 à 3000. Le PEG est incorporé dans la résine alkyde par estérification directe, c'est-à-dire en même temps que les autres composants. Par ailleurs, on peut utiliser toutes les matières premières usuelles pour résines alkydes siccatives. Les produits 25 intermédiaires des résines alkydes sont préparés par des procédés connus. Les modes opératoires et matières premières nécessaires sont connus du technicien en la matière et ne nécessitent donc pas de commentaire plus détaillé.

30 Dans de nombreux cas, au lieu d'utiliser des produits intermédiaires de résines alkydes individuels il s'est avéré avantageux, dans l'intérêt des propriétés d'utilisation des émulsions telles que le broyage des pigments et la compatibilité pour les siccatisifs, d'utiliser des mélanges de produits intermédiaires de résines 35 alkydes et le cas échéant, on peut utiliser conjointement, en partie, des produits qui ne contiennent pas de PEG. Dans de tels cas, les indications de pourcentages indiquées s'appliquent au mélange.

Pour introduire les groupes carboxyles nécessaires à la stabilisation de l'émulsion et conformément à l'invention, on utilise des polymérisats qui ont été préparés par polymérisation radicalaire de

- 5 10 à 25 % en poids d'acide méthacrylique,
- 30 à 55 % en poids d'un acide gras siccatif d'huile, ayant un indice d'iode d'au moins 125 et
- 30 à 60 % en poids d'un ou plusieurs composés vinyliques et/ou vinylidéniques, en particulier des
- 10 composés acryliques, qui ne portent pas de groupe réactif autre que la double liaison.

Parmi les acides gras siccatifs utilisés, on citera ceux qui portent des doubles liaisons conjuguées comme les acides gras d'huile de ricin déshydratée ou les acides gras isomérisés, ou ceux qui portent des doubles liaisons isolées comme les acides gras industriels de soja, de carthame ou de lin. Du fait que les acides gras à insaturation isolée sont moins réactifs, il faut les utiliser en plus gros excès. Si, à la polymérisation, l'acide gras n'a pas réagi complètement, le reste est incorporé à l'estérification avec la résine alkyde.

Parmi les composés vinyliques ou vinylidéniques utilisés, on citera le styrène, le vinyltoluène, les esters vinyliques de l'acide acétique, de l'acide propionique ou de l'acide gras commercialisé sous la dénomination acide versatique. De préférence, on utilise les esters alkyliques de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique qui existent dans le commerce. Le choix dépend entre autres de la compatibilité avec le produit intermédiaire de la résine alkyde. En règle générale, les polymérisats qui possèdent la meilleure compatibilité ont également le meilleur effet émulsifiant.

La polymérisation est effectuée en solution à une température de 80 à 140, de préférence de 90 à 35 110°C. Les initiateurs utilisables sont tous les initiateurs radicalaires qui se décomposent dans cet intervalle de température. Le peroxyde de dibenzoyle convient tout spécialement. Pour limiter le poids moléculaire,

on utilise les régulateurs de polymérisation usuels comme le tert-dodécylmercaptopan. On considère que le point final de la polymérisation est indiqué par la valeur constante du résidu sec, c'est-à-dire la disparition pratiquement complète des monomères volatils dans le mélange de réaction. L'indice de viscosité limite des polymères ou du mélange des polymères et d'acides gras non convertis se situe entre 4 et 9 ml/g, la mesure étant faite dans le diméthylformamide à 20°C. Dans les conditions indiquées, on supprime pratiquement les réactions secondaires telles que la dimérisation des acides gras. Par suite, les acides gras non copolymérisés restent non modifiés et après incorporation dans la résine alkyde, ils conservent leur aptitude à la réticulation par oxydation.

La résine alkyde et le polymère sont combinés dans des conditions telles qu'après estérification complète des acides gras à une température de 170 à 200°C, on obtienne un indice d'acide de 10 à 25 mg de KOH/g et un indice de viscosité limite de 8 à 15 ml/g, la mesure étant faite dans le chloroforme à 20°C. On provoque un début de dissolution des résines par une proportion maximale de 20 % en poids, de préférence 5 à 15 % en poids, de solvants organiques auxiliaires et on les émulsionne dans l'eau contenant de l'ammoniac ou des amines organiques en quantité correspondant à une neutralisation de 50 à 100 % des groupes acides de la résine, à des températures de 40 à 80°C. Les solvants auxiliaires en question sont surtout des alcools ou éther-alcools comme le n-butanol ou l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol. Parmi les amines, on peut utiliser par exemple la triéthylamine ou la diméthyléthanolamine.

Les produits préparés par le procédé selon l'invention servent de bases pour des peintures et vernis diluables à l'eau et séchant par oxydation qui peuvent être appliqués par toutes les techniques usuelles et conviennent surtout à l'application dans l'industrie. Les peintures et vernis, siccatisés correctement, sèchent à température ambiante en 1 h 30 à 4 h, mais ils sont, de préférence,

soumis à séchage forcé, par exemple à 80°C. Pour la préparation de peintures et vernis séchant au four, on ajoute en tant que composants réticulants des résines amineformaldéhyde hydrophiles.

5 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

10 D'autre part, et sauf indication contraire également, les indices de viscosité limite ont été déterminés dans le chloroforme à 20°C.

EXEMPLES

Préparation des produits intermédiaires de résines alkydes A1 à A3.

15 Résine alkyde A1 : dans un récipient de réaction approprié, on chauffe à 160°C et on fait réagir pendant 1 heure à cette température 120 parties d'acide p-tert-butylbenzoïque, 50 parties d'acides gras d'huile de ricin déshydratée, 55 parties d'acides gras de lin, 80 parties de PEG 1500, 50 20 parties d'anhydride phthalique et 15 parties d'anhydride tétrahydrophthalique. On ajoute ensuite 110 parties de pentaérythritol, on porte la température à 210°C et on estérifie à cette température en éliminant l'eau par azéotropie avec le xylène jusqu'à un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g.

25 Résine alkyde A2 : on chauffe à 220°C et on fait réagir pendant 1 heure à cette température 120 parties d'acide p-tert-butyl-benzoïque, 70 parties d'acides gras d'huile de ricin déshydratée, 35 parties d'acides gras de lin, 50 parties 30 d'anhydride phthalique et 110 parties de pentaérythritol. On ajoute ensuite 45 parties d'anhydride tétrahydrophthalique et on estérifie en éliminant l'eau par azéotropie avec le xylène jusqu'à un indice d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g.

35 Résine alkyde A3 : on chauffe à 260°C 60 parties d'acide benzoïque, 60 parties de colophane, 50 parties d'anhydride phthalique, 110 parties de pentaérythritol et 0,4 partie d'octoate de zinc (à 8 % de métal).

1 heure après avoir atteint cette température, on déclenche une légère distillation azéotropique par le xylène et on estérifie jusqu'à un indice d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g. Après avoir ramené la température à 220°C, on ajoute 70 parties d'acides gras de lin, 35 parties d'acides gras d'huile de ricin déshydratée et 45 parties d'acide tétrahydrophthalique et on estérifie avec circulation azéotropique jusqu'à un indice d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g.

10 Les caractéristiques de ces produits intermédiaires sont rapportées dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I

		A1	A2	A3
	Teneur en matières solides (%)	93,8	97,1	96,2
15	Acides gras (%) ⁺⁾	23,2	26,2	26,2
	PEG 1500 (%) ⁺⁾	17,6	-	-
	Indice d'acide (mg de KOH/g)	1,5	4,7	4,2
	Indice d'hydroxyle (mg de KOH/g)	176	129	134
	Indice de viscosité limite (ml/g)	6,1	6,9	7,3

20 +) rapporté à la résine à 100 %

Préparation des polymères P1 à P3

Les polymères sont préparés avec les constituants énumérés dans le tableau II ci-après. Pour cette préparation, on chauffe à la température du reflux (environ 95°C) les matières premières de la partie 1 puis on ajoute régulièrement les parties 2 et 3. On polymérise ensuite à la température du reflux jusqu'à conversion pratiquement complète (détermination de la teneur en matières solides). Lorsque c'est nécessaire, 30 on peut ajouter pendant l'opération un complément d'un quart de la quantité de peroxyde indiquée.

Les caractéristiques de ces polymères sont également rapportées dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

		P1	P2	P3
<u>Partie 1</u>				
	Xylène	40	40	40
5	Isopropanol	40	40	40
	Acides gras de lin	60	50	50
	Méthacrylate d'isobutyle	11	10	13
	Acrylate de 2-éthylhexyle	1	-	-
	Vinyltoluène	2	6	2
10	Acide méthacrylique	6	4	5
	Peroxyde de dibenzoyle	3	3	3
	Dodécylmercaptopan	0,2	0,2	0,2
<u>Partie 2</u>				
15	Méthacrylate d'isobutyle	40	40	52
	Acrylate de 2-éthyl-hexyle	4	-	-
	Vinyltoluène	8	24	8
	Acide méthacrylique	24	16	20
	Dodécylmercaptopan	0,8	0,8	0,8
20				
<u>Partie 3</u>				
	Xylène	10	10	10
	Méthyléthylcétone	10	10	10
	Acides gras de lin	40	20	-
25	Acide gras d'huile de ricin déshydratée	-	-	30
	Peroxyde de dibenzoyle	11	11	11
<u>-----</u>				
	Durée d'addition (h)	5	6	5
<u>-----</u>				
30	<u>Constantes</u>			
	Teneur en acides gras (%) ⁺⁾	50	41	44,5
	Teneur en acide méthacrylique (%) ⁺⁾	15	11,8	13,9
	Teneur en matières solides (%)	65,5	62,7	64,1
35	Indice de viscosité limite ml/g (mesuré dans le diméthylformamide)	4,6	5,4	5,5

+) Rapporté à 100 % de résine solide.

EXEMPLES 1 à 3

On mélange les produits intermédiaires de résines alkydes et polymérisats aux proportions indiquées dans le tableau III et on chauffe à 180°C. On distille entièrement les solvants, sous vide pour terminer. On estérifie ensuite à 180 - 200° C jusqu'aux indices d'acide et indices de viscosité limite indiqués dans le tableau III. Dans la première phase, on estérifie avec distillation azéotropique avec le xylène. Le xylène est ensuite distillé sous vide, en temps voulu avant d'atteindre les valeurs finales. Les résines sont diluées à une teneur en matières solides de 85 % dans l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol et émulsionnées dans l'eau déminéralisée à 50 - 70°C avec adjonction d'un mélange 4 : 1 de triéthylamine et de diméthyléthanamine. Les quantités d'amines et d'eau sont réglées de manière que l'émulsion présente un pH de 9 à 10 et une viscosité de 50 à 100 Pa.s (mesure à 20°C au viscosimètre rotatif BROOKFIELD, broche 7, 4 tours/minute) à une teneur en matières solides d'environ 45 à 50 %. Les émulsions sont transparentes et présentent une excellente viscosité de structure.

TABLEAU III : Composition et constantes
(les indications de quantités se rapportent à la résine solide)

	Exemple	1	2	3
25 Résine alkyde A1		25	24	26
Résine alkyde A2		55	52	-
Résine alkyde A3		-	-	54
Polymère P1		20	-	-
30 Polymère P2		-	-	30
Polymère P3		-	24	-
<hr/>				

(Suite du tableau III)

		Exemple	1	2	3
<u>Constantes de la combinaison de résines</u>					
5	Teneur en PEG (%)				
	dans le mélange de résines	5,5	5,56	6,53	
	dans le produit final	4,4	4,24	4,58	
	Indice d'acide (mg de KOH/g)	16,4	15,8	17,0	
	Indice de viscosité limite (ml/g)	9,2	9,5	9,1	
10	Teneur en matières solides (%)	85	85	85	
<u>Constantes des émulsions</u>					
	Teneur en matières solides (%)	45,4	44,8	47,1	
	Viscosité (Pa.s, 20°C)	54	65	91	
15	pH	9,6	9,3	9,7	

EXEMPLES COMPARATIFS

Pour mettre en évidence les progrès atteints
 20 par rapport à l'état de la technique antérieure, on prépare à titre de comparaison une émulsion selon le procédé décrit dans le brevet AT N° 356 227 et une émulsion selon le procédé décrit dans la DE-OS N° 2 416 658.

EXEMPLE COMPARATIF A

L'émulsion préparée comme décrit dans l'exemple 1 du brevet AT N° 356 227 est à 37 % de matières solides et présente une viscosité de 97 Pa.s.

EXEMPLE COMPARATIF B

30 L'émulsion est préparée comme décrit dans l'exemple 2 de la DE-OS 2 416 658. Toutefois, en modification par rapport au mode opératoire d'origine, on dilue la résine à une teneur en matières solides de 90 % par l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol avant de 35 l'émulsionner. Cette addition facilite l'émulsion ; elle était nécessaire pour que les conditions soient comparables dans tous les exemples.

L'émulsion est à une teneur en matières solides de 48 % et présente une viscosité de 52 Pa.s.

Etude de la stabilité au stockage des émulsions à chaud.

Les émulsions ont été conservées à 80°C. Les observations faites sont rapportées dans le tableau IV ci-après :

TABLEAU IV

		<u>Durée de stockage</u>	à 80°C, h	Exemple					
10	15			1	2	3	A	B	
10		8		O	O	O	L	L	
		16		O	O	O	C	F	
		24		O	O	O	S	C	
		32		L	O	L	-	C	
		48		L	L	L	-	S	

Nota : O = pas de modification

L = légère diminution de la viscosité

F = forte diminution de la viscosité

C = début de coagulation (l'émulsion devient floquée)

S = l'émulsion sédimente.

Etude de peintures pigmentées.

Pour cette étude, on pigmente les émulsions par le bioxyde de titane (rapport pigment/liant, 1 : 1) et on ajoute (par rapport à la résine solide) 3 % d'un mélange de siccatifs acceptables pour l'eau (1,2 % de Co, 7,2 % de Ba, 3,2 % de Zn), 1 % d'un agent anti-peau et 0,5 % d'un agent d'étalement. La dilution à la viscosité voulue pour l'application est réalisée avec de l'eau déminéralisée.

Etude des propriétés des films

Les peintures sont appliquées 24 h après préparation sur des glaces à une épaisseur de pellicule sèche d'environ 30 microns et soumises à séchage à l'air ambiant de 30 minutes puis à séchage forcé de 30 minutes à 80°C. La dureté au pendule et la résistance à l'eau sont mesurées 24 heures après l'application.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau V ci-après :

TABLEAU V

		Exemple				
		1	2	3	A	B
5	Stabilité au stockage (4 semaines/40°C)	0	0	0	F,D	L,D
	Dureté au pendule (DIN 53.157)	54	62	60	59 ⁺)	41
	Résistance à l'eau (24 h, eau à 20°C)			LR		FR
	Ramollissement					
10	Bulles (DIN 53.209)			mo/go		m1/g1
	Régénération			REG		RD
						DB

+) La peinture jaunit fortement

0 = pas de modification appréciable

15 L,F = légère, forte diminution de viscosité

D = dépôt

LR,FR= léger, fort ramollissement

REG = régénération au bout de 8 h (température ambiante)

RD = formation de rides

20 DB = diminution de la brillance.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'émulsions aqueuses perfectionnées de résines alkydes modifiées par le poly-éthylène-glycol et séchant par oxydation, caractérisé en 5 ce que l'on fait réagir par estérification

70 à 85 % en poids d'un produit intermédiaire de résine alkyde à bas poids moléculaire, contenant 15 à 10 45 % en poids d'acides gras siccatifs, avec un indice de viscosité intrinsèque de 4,5 à 8,5 (mesuré dans le chloroforme à 20°C), un indice d'acide inférieur à 10, de préférence inférieur à 5 mg de KOH/g, un indice d'hydroxyle de 80 à 200 mg de KOH/g et une teneur en polyéthylène-glycol (PEG) incorporé par estérification de 4 à 8 % en poids, 15 le cas échéant sous forme de mélanges de produits intermédiaires de résines alkydes contenant du PEG et exempts de PEG, avec

15 à 30 % en poids d'un polymère qui a été préparé par copolymérisation de 10 à 25 % en poids d'acide méthacrylique avec 30 à 55 % en poids d'acides gras insaturés et 30 à 60 % en poids de composés vinyliques ou vinylidéniques ne portant pas de groupes fonctionnels autres que la double liaison, jusqu'à un indice d'acide de 10 à 25 mg de KOH/g et un indice de viscosité intrinsèque de 8 à 15 ml/g, mesuré dans le chloroforme à 20°C, après 20 quoi on émulsionne, dans l'eau, la résine alkyde modifiée ainsi obtenue contenant de 3,4 à 6 % en poids de PEG, par neutralisation des groupes acides à l'aide de l'ammoniac ou d'amines organiques et avec adjonction de 20 % en poids au maximum de solvants organiques 25 auxiliaires.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que PEG des polyéthylène-glycols présentant des poids moléculaires de 500 à 5000, de préférence de 1000 à 3000.
- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise des mélanges de plusieurs produits intermédiaires de résines alkydes modifiés par le PEG, le cas échéant avec utilisation partielle de produits intermédiaires de résines alkydes exempts de

PEG.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères des produits contenant encore, le cas échéant, des acides gras libres et qui présentent un indice de viscosité intrinsèque de 4 à 9 ml/g (mesuré dans le diméthylformamide à 20°C).

5 5. Emulsions aqueuses de résines alkydes modifiées par le PEG et séchant à l'air, du type de celles obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

10 6. Utilisation des émulsions de résines alkydes séchant par oxydation préparées par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en tant que liants pour des peintures et vernis séchant à l'air, en particulier par séchage forcé, et le cas échéant séchant au four.

15 7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que, pour des peintures et vernis séchant au four, on combine les émulsions avec des résines amino-plastiques compatibles avec l'eau.