

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2015 (12.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/019020 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 63/48 (2006.01) C09D 167/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052037

(22) Date de dépôt international :
5 août 2014 (05.08.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13 57761 5 août 2013 (05.08.2013) FR

(71) Déposants : A ET A MADER [FR/FR]; 22-24 Rue Anatole France, F-59800 Lille (FR). ROQUETTE FRERES [FR/FR]; 1 Rue de la Haute Loge, F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs : BARQUANT, Cyril; 21, Rue de l'Observance, F-84200 Carpentras (FR). ROUSSEL, Joël; 10, Rue Maria Casarez, F-84310 Morieres Les Avignon (FR). BUFFE, Clothilde; 12, Rue Pierre Curie, Appartement 19, F-59160 Lomme (FR). CROWTHER-ALWYN, Laura; 24, Rue Leconte de Lisle, F-38100 Grenoble (FR).

(74) Mandataire : BALESTA, Pierre; Cabinet Beau de Lomenie, Immeuble Eurocentre, 179 Boulevard de Turin, F-59777 Lille (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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 : BIOSOURCED ALKYD RESIN AND METHOD FOR MANUFACTURING SUCH AN ALKYD RESIN

(54) Titre : RÉSINE ALKYDE BIOSOURCÉE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE TELLE RÉSINE ALKYDE

(57) Abstract : The present invention relates to an alkyd resin as well as to the method for preparing such a resin, said alkyd resin resulting from the polycondensation of: at least one polyacid, preferably biosourced, or the acid anhydride thereof, preferably biosourced; at least one oil-based component, preferably biosourced, or the corresponding fatty acid thereof, preferably biosourced; at least one polyol, preferably biosourced, having at least two hydroxyl groups, selected among the polyols that include at least one unit of 1,4:3,6-dianhydrohexitol, colophane or at least one of the derivatives thereof, in which at least one polyacid is succinic acid, preferably biosourced, or the anhydride thereof, preferably biosourced; and in which the dry weight percentage of colophane or the derivatives thereof relative to the total dry weight of succinic acid or the anhydride thereof and colophane or the derivatives thereof ranges from around 10 % to around 80 %.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une résine alkyde ainsi que le procédé de préparation d'une telle résine, ladite résine alkyde étant issue de la polycondensation: d'au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride acide de préférence biosourcé, d'au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé, - d'au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux groupes hydroxyles, choisi parmi les polyols comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol, de la colophane ou d'au moins l'un de ses dérivés, dans laquelle au moins un polyacide est l'acide succinique, de préférence biosourcé, ou son anhydre, de préférence biosourcé; et dans laquelle le pourcentage en poids sec de colophane ou ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %.

WO 2015/019020 A1

**RESINE ALKYDE BIOSOURCEE ET
PROCEDE DE FABRICATION D'UNE TELLE RESINE ALKYDE**

5 La présente invention concerne de manière générale les résines alkydes ainsi que les procédés de fabrication de telles résines. La présente invention se rapporte également à la formulation de telles résines sous forme d'émulsions aqueuses, compositions ou formulations de peinture.

10 Les résines alkydes sont des résines de type polyesters généralement issues de la polycondensation entre un polyacide et un polyol en présence d'huiles ou d'acides gras à plus ou moins longues chaînes. Ces résines sont principalement utilisées en tant que liant dans le domaine des revêtements, en particulier, le domaine des revêtements pour adhésifs, peintures, lasures, primaires ou vernis.

15 Les résines alkydes conventionnelles sont formulées à l'aide de solvants organiques volatils d'origine fossile et nocifs pour l'homme et/ou l'environnement (tels que le white spirit, le xylène, le solvant naphtha). Les résines alkydes sont, en outre, synthétisées à partir de matières premières d'origine fossile, c'est-à-dire issues de l'industrie pétrochimique ou
20 carbochimique, en particulier à partir d'acides organiques d'origine pétrolière (notamment à base d'anhydride phtalique).

25 Il existe ainsi un besoin constant de réduire, voire de supprimer les composés nocifs pour l'homme et/ou l'environnement employés dans la synthèse de ces résines alkydes et dans les émulsions aqueuses comprenant de telles résines, notamment lorsqu'elles sont utilisées pour des formulations de peintures destinées au public, tout en satisfaisant le cahier des charges fixé, à la fois en matière de mise en émulsion de la résine alkyde pour

fabriquer une peinture du même nom, mais aussi au niveau des propriétés applicatives du film de peinture résultant.

On connaît déjà un certain nombre de solutions relatives à des résines alkydes disposant de composants d'origine naturelle également connus sous
5 le nom de « composants biosourcés ».

Cependant, de telles résines possèdent des performances limitées, notamment en termes de durcissement et de qualité de finition des films correspondants.

A cet égard, le document US 2011/0281972 décrit une composition pour
10 l'obtention d'une résine polyester destinée à être appliquée par poudrage électrostatique et contenant notamment de l'isosorbide en combinaison avec l'acide adipique.

La demande de brevet PCT n° WO 2012/005645 concerne une résine alkyde obtenue en soumettant à une ou plusieurs réactions d'estérification ou
15 de trans-estérifications, une composition comprenant au moins un acide polycarboxylique, au moins un polyalcool et au moins un acide monocarboxylique ou son triglycéride correspondant.

La demande de brevet PCT n° WO 2011/051612 décrit quant à elle une résine alkyde préparée au moins en partie à partir de composants biosourcés
20 et la mise en émulsion aqueuse d'une telle résine avec un agent émulsifiant d'origine naturelle ou fossile.

On connaît également le document WO 2012/042153 qui concerne une résine alkyde à base d'au moins un acide gras et de colophane pouvant contenir les acides succinique, sébacique ou itaconique.

25 Travaillant à la recherche d'une résine alkyde performante en termes de dureté et de brillance des peintures dans lesquelles elle est incorporée, et notamment, produite au moins en partie à partir de matière première

biosourcée, la Demanderesse est parvenue à mettre au point une telle formulation.

En l'occurrence, cette solution consiste en une résine alkyde issue de la polycondensation :

- 5 - d'au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride acide de préférence biosourcé ;
- d'au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé ;
- d'au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux
- 10 groupes hydroxyles choisi parmi les polyols comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol;
- de la colophane ou de l'un de ses dérivés ;

 dans laquelle au moins un polyacide est l'acide succinique, de préférence biosourcé, ou son anhydre, de préférence biosourcé;

- 15 et dans laquelle le pourcentage en poids sec de colophane ou ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %, de préférence entre environ 30 % et environ 70 %, de préférence entre environ 50 % et 65 % et de préférence encore entre environ 60 % et environ
- 20 65 %.

 Par résine alkyde, on désigne dans le présent texte, un polyester modifié avec des huiles et/ou des acides gras. Par biosourcé, on désigne dans le présent texte, tout composant d'origine végétale ou animale.

- De manière complètement inattendue, le choix du couple particulier
- 25 acide succinique / colophane, dans les pourcentages indiqués ci-dessus, a permis de mettre au point une résine alkyde présentant une viscosité tout à fait compatible avec sa mise en émulsion aqueuse, ce qui rend notamment

possible la formulation d'une peinture alkyde dont les propriétés applicatives, la dureté et la brillance du film final sont remarquables.

Le polyacide tel qu'utilisé dans l'invention, comprenant nécessairement l'acide succinique, représente entre environ 10 % et 30 %, de préférence de 5 15 % à 25 % en poids par rapport à la quantité totale en poids de résine alkyde; ledit composant polyacide peut, outre l'acide succinique, inclure aussi un autre polyacide ; de préférence, l'acide succinique est le seul constituant polyacide. Dans le contexte de la présente invention, on entend par polyacide tout composant ayant au moins deux groupes carboxyles (-COOH), 10 avantageusement 2 ou 3 groupes carboxyles (-COOH), en particulier 2 groupes carboxyles (-COOH).

Dans le cas où un autre polyacide est présent, la quantité en poids d'acide succinique ou de son anhydride par rapport à la quantité totale en poids de polyacide est comprise entre environ 10% et environ 50%, de 15 préférence entre environ 10% et environ 40%.

Dans le cas où un autre polyacide est présent, celui-ci peut être choisi parmi les polyacides aromatiques, les polyacides cycloalkyles ou les anhydrides acides desdits polyacides.

Avantageusement, la résine alkyde selon l'invention comprend moins de 20 10% en moles, encore de préférence moins de 5% en moles de polyacide aromatique, de polyacide cycloalkyle ou d'anhydride acide desdits polyacides autre que la colophane. La résine alkyde selon l'invention est éventuellement exempte de polyacide aromatique, de polyacide cycloalkyle ou d'anhydride acide de ces derniers autre que la colophane.

25 Dans une variante, le composant polyacide est saturé ou insaturé et comporte une chaîne hydrocarbonée ayant au minimum 2 atomes de carbone et au maximum 36 atomes de carbone. Une chaîne hydrocarbonée saturée est constituée par des atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux pour

former des groupes dits méthylène $-\text{CH}_2-$. De préférence, le ou les acides gras comportent entre 12 à 24 atomes de carbone.

Avantageusement, un polyacide aromatique selon l'invention est un composé comprenant au moins deux groupes carboxyles et un cycle hydrocarboné aromatique, ledit cycle comprenant de 3 à 13 atomes, de préférence de 3 à 10 atomes et encore de préférence, de 3 à 6 atomes, en particulier de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, en particulier choisi parmi O, S et N. Le cycle aromatique peut ainsi être un cycle benzène, furane, pyrrole, thiophène ou encore naphtalène.

Avantageusement, un polyacide cycloalkyle selon l'invention est un composé comprenant au moins deux groupes carboxyles et un cycle hydrocarboné saturé notamment comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tels que le cyclopropyle ou le cyclohexyle.

Dans une variante, le composant polyacide ou son anhydride acide, outre l'acide succinique, est choisi seul ou en combinaison parmi l'acide adipique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), l'acide itaconique ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$), l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique et/ou leur anhydride acide respectif, des oligomères d'acide gras d'origine végétale et/ou animale, en particulier les dimères ou les trimères d'acide gras d'origine végétal et/ou animale tel que le PRIPOLTM 1012 ou 1013 commercialisés par la société CRODA.

Quant au composant à base d'huile ou de son acide gras correspondant, ils sont de préférence biosourcés. La résine selon la présente invention comprend entre 10 % et 50 %, de préférence entre 25 % et 35 % en poids dudit composant. Celui-ci peut être choisi parmi les huiles végétales et/ou animales siccatives et/ou semi siccatives et les acides gras entrant dans la composition desdites huiles végétales et/ou animales.

Parmi les acides gras synthétiques (*i.e.* non biosourcés) pouvant également être utilisées en tant que produit de départ des résines alkydes selon l'invention on peut citer, par exemple, les acides versatique, butanoïque et octanoïque.

5 Rappelons qu'un acide gras (RCOOH) est un acide carboxylique, saturé ou non, généralement obtenu par hydrolyse des corps gras (notamment les esters d'acides carboxyliques à longue chaîne ou les glycérides), dans lequel R est une chaîne alkyle saturée ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) ou une chaîne alcényle insaturée ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$). De préférence, les acides gras selon l'invention peuvent être
10 introduits en tant que tel ou sous forme de monoglycéride(s) raffiné(s) ou de mélange(s) raffiné(s) de mono et/ou di et/ou tri glycérides, autrement dit sous forme d'huile(s) végétale(s) et/ou animales. L'hydrolyse d'une mole de mono, di ou triglycéride en milieu basique permet la formation respectivement d'une mole, de deux moles ou de trois moles d'acide gras
15 biosourcé selon l'invention.

On comprend par siccativité d'une huile, son aptitude à sécher en présence de l'oxygène de l'air, cette aptitude est croissante avec l'augmentation du nombre d'insaturations (ou de doubles liaisons) présentes dans la structure de l'huile. On parle ainsi d'huile siccative si l'indice d'iode est
20 supérieur à 150, semi-siccative si l'indice d'iode est compris entre 110 et 150 inclus, et non siccative si l'indice d'iode est inférieur à 110. L'indice d'iode « Ii » correspond à la masse d'halogène exprimée en grammes et fixé sur les doubles liaisons présentes dans la structure de l'huile.

Dans une variante, les huiles végétales et leurs acides gras
25 correspondants sont choisis parmi les huiles ou acides gras de Soja, les huiles ou acides gras de Tournesol, les huiles ou acides gras de Lin, les huiles ou acides gras de bois de Chine, les huiles ou acides gras de Ricin, l'acide gras de Tall-Oil et/ou leurs mélanges, de préférence parmi les acides gras précités,

de façon avantageuse l'huile de soja ou de lin ou les acides gras de soja ou de lin encore plus avantageusement les acides gras de l'huile de soja ou de lin, et encore plus avantageusement les acides gras de l'huile de soja, en particulier ceux ayant une teneur élevée en acide oléique (avantageusement entre 24 et 34% en poids) tel que l'acide gras de soja commercialisé par la société OLEON sous la référence NOURACID® SZ35.

Avantageusement, les acides gras de l'huile de soja comprennent des acides choisis parmi l'acide oléique (avantageusement entre 20% et 30% en poids), l'acide linoléique (avantageusement entre 40% et 70% en poids), l'acide α -linoléique (avantageusement entre 2% et 13%), l'acide palmitique (avantageusement entre 7% et 18%), l'acide stéarique (de préférence entre 1% et 8%) et les acides gras saturés (avantageusement entre 0,1% et 2% en poids).

Avantageusement, les acides gras de l'huile de lin comprennent des acides choisis parmi l'acide α -linoléique (avantageusement entre 45 et 70% en poids), l'acide linoléique (avantageusement entre 12% et 24 %), l'acide oléique (avantageusement entre 10% et 21% en poids), et les acides gras saturés (avantageusement entre 6% et 18%).

En ce qui concerne le polyol, la résine selon la présente invention comprend entre environ 20 % et environ 30 % en poids dudit composant polyol par rapport à la quantité totale en poids de la résine alkyde. Il s'agit ici de la proportion en poids du ou des polyols comprenant chacun au moins deux groupes hydroxyles par rapport au poids total de l'ensemble des composés de départ pour la synthèse de la résine alkyde. Celui-ci est choisi parmi le pentaérythritol ($C_5H_{12}O_4$), le glycérol ($C_3H_8O_3$), le sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), l'érythritol ($C_4H_{10}O_4$), et de préférence le pentaérythritol et le glycérol, et/ou choisi parmi les polyols comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol, et de préférence parmi le 1,4 :3,6-dianhydro-D-sorbitol

(isosorbide), le 1,4 :3,6-dianhydro-D-mannitol (isomannide), et le 1,4 :3,6-dianhydro-L-iditol (isoidide), et de préférence encore l'isosorbide, chacun de ces polyols étant pris seul ou en combinaison avec au moins un autre.

De préférence, lorsque le polyol comprend au moins un polyol
5 comprenant au moins un motif de 1,4:3,6-dianhydrohexitol, il comprend aussi au moins un polyol choisi parmi le pentaérythritol ($C_5H_{12}O_4$), le glycérol ($C_3H_8O_3$), le sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), l'érythritol ($C_4H_{10}O_4$), et de préférence le pentaérythritol et le glycérol.

De préférence, le polyol est d'origine biosourcée et peut être choisi
10 parmi le sorbitol et le glycérol.

Dans une variante, la résine selon la présente invention comprend entre environ 10 % et environ 25% en poids, de préférence entre environ 10% et environ 20% en poids, dudit au moins un polyol comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol par rapport à la quantité totale
15 en poids de la résine alkyde.

En ce qui concerne les dérivés de colophane, également connu sous son nom anglo-saxon « rosin », on entend des dérivés naturels tels que notamment l'acide abiétique ou l'acide déhydroabiétique.

Dans une variante, la résine alkyde présente un indice d'acide inférieur
20 à 20 mg KOH/g, de préférence inférieur ou égal à 15 mg KOH/g. De préférence, l'indice d'acide est supérieur à 5 mg KOH/g. En particulier il est compris entre 6 et 13 mg KOH/g. Par indice d'acide, on entend, au sens de la présente invention, un indice caractérisant l'acidité de la résine alkyde. Cet indice correspond ainsi au nombre de milligrammes d'hydroxyde de
25 potassium nécessaires pour neutraliser un gramme d'échantillon de résine alkyde.

Dans une variante, la résine alkyde présente une longueur en huile comprise entre 10 % et 50 %, de préférence entre 20 % et 40 %, en

particulier entre 25 % et 35 %. Par longueur en huile, on entend au sens de la présente invention, la teneur en huile ou en acide gras, c'est à dire la masse en acide gras par rapport à la masse de tous les constituants de la résine alkyde après élimination de l'eau d'estérification.

- 5 Les résines alkydes selon l'invention présentent une température de transition vitreuse (dont l'abréviation est « Tv » en Français et « Tg » en Anglais) initiale (c'est-à-dire avant réticulation) généralement comprise entre environ -30°C et environ -60°C, ainsi qu'une température de transition vitreuse finale (c'est-à-dire après réticulation) généralement comprise entre
10 environ 40°C et environ 60°C.

Une résine particulièrement préférée de l'invention est issue de la réaction entre :

- un acide gras de soja, de préférence un acide gras de soja commercialisé sous le nom Nouracid® SZ35 en quantité allant
15 d'environ 10 % à environ 50 % en poids, de préférence entre environ 25 % et environ 35 %, de préférence encore comprise entre environ 25 % et environ 30 %, ou environ 28 % en poids d'acide gras de soja par rapport à la quantité totale de résine en poids,
- un isosorbide, de préférence un isosorbide commercialisé sous le nom
20 Polysorb® P en quantité allant d'environ 10 % à environ 20 %, de préférence environ 13 % à environ 17 %, de préférence encore environ 15 % en poids d'isosorbide par rapport à la quantité totale de résine en poids,
- d'un acide succinique, de préférence l'acide succinique commercialisé
25 par la société Reverdia, en quantité allant d'environ 10 % à environ 30 %, de préférence d'environ 15 % à 25 %, de préférence encore d'environ 15 % à 20 % en poids par rapport à la quantité totale en poids de résine,

- le glycérol ou l'un de ces dérivés, de préférence le glycérol (ou propane-1,2,3-triol), en quantité allant d'environ 5 % à environ 15 %, de préférence environ 9 % en poids de glycérol par rapport à la quantité totale de résine en poids,
- 5 - et une colophane, de préférence une colophane de gemme portugaise en quantité comprise entre environ 20 % et environ 40 %, de préférence environ 30% par rapport à la quantité totale de résine en poids,

mise en œuvre à une température d'au moins environ 230°C, de préférence
10 environ 240°C, de préférence encore 250°C, pendant au moins 3 heures, de préférence au moins 6 heures, et de préférence encore jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine.

Une résine particulièrement préférée de l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- 15 - un indice d'acide au moins supérieur à environ 5 mg KOH/g, de préférence environ 9,1 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- une viscosité Noury à 20°C, après dilution à 70% de l'extrait sec dans un solvant tel que par exemple le white spirit, comprise entre environ 20 et environ 100 Poises (ou secondes également noté « s »), de
20 préférence encore environ 21.4 poises (ISO 3219 :1993) ;
- une longueur en huile comprise entre environ 20% et environ 40%, de préférence environ 31%.

Une méthode permettant d'identifier si un polyacide, un polyol ou un acide gras est biosourcé, consiste à identifier si ce composant comprend du
25 carbone ¹⁴C, synonyme de présence de carbone renouvelable. En effet, un composant biosourcé est un composant dans lequel le carbone provient de CO₂ fixé récemment (à l'échelle humaine) par photosynthèse à partir de l'atmosphère. Sur terre, ce CO₂ est capté et fixé par les plantes. En mer, ce

CO₂ est capté et fixé par des bactéries ou du plancton procédant à une photosynthèse. La teneur en carbone ¹⁴C d'un composant biosourcé est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04), préférentiellement selon la méthode de
5 mesure de spectrométrie de masse décrite dans la norme ASTM D6866-06 ("accelerator mass spectroscopy").

On désigne, dans le cadre de la présente invention, par composant biosourcé, tout composé comprenant au moins 1 % en poids de carbone renouvelable, avantageusement au moins 50 %, préférentiellement au moins
10 90 % de carbone renouvelable. Cette définition s'applique également au diluant réactif biosourcé ou aux agents de la mise en émulsion de la résine alkyde cités ci-dessous.

Dans une variante, la résine de l'invention est exclusivement synthétisée à partir de composés (notamment, les polyacides, polyols et huiles) biosourcés.

15 La présente invention a pour objet, selon un autre aspect, un procédé de préparation d'une résine alkyde, telle que celle décrite selon l'une des variantes de réalisation citées ci-dessus, comprenant une étape de polycondensation des composants suivants :

- au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride
20 acide de préférence biosourcé ;
- au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé ;
- au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux groupes hydroxyles choisi parmi les polyols comprenant au moins un
25 motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol ;
- de la colophane ou l'un de ses dérivés ;

et dans lequel ces composants étant mélangés dynamiquement en continu à une température comprise entre 180°C et 280°C, de préférence entre 220°C et 280°C, jusqu'à formation de la résine alkyde.

De préférence, ledit au moins un polyacide est l'acide succinique, de préférence biosourcé, ou son anhydride, de préférence biosourcé et le pourcentage en poids sec de colophane ou ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %, de préférence entre environ 30 % et environ 70 %, de préférence encore entre environ 50 % et 65 %.

Il est avantageux que pendant l'étape de polycondensation (essentiellement par estérification ou trans-estérification) des composants de départ, la fonctionnalité effective du milieu réactionnel soit contrôlée et reste préférentiellement inférieure à 2 afin d'éviter un risque de gélification dudit milieu. Par fonctionnalité effective d'un composant, on comprend, au sens de la présente invention, le nombre de groupes réactifs présents par molécule de ce composé (en particulier le nombre de groupes hydroxyles et/ou carboxyles). Par fonctionnalité effective d'une résine alkyde, on comprend, au sens de la présente invention, la fonctionnalité effective moyenne du mélange réactionnel formé par les composants de départ : $F = \text{nombre total de groupes fonctionnels utilisés} / \text{nombre total de molécules}$.

Les proportions des différents composants de départ correspondent à celles indiquées ci-dessus pour la résine alkyde.

Dans une variante, l'étape de polycondensation est effectuée sans catalyseur de la réaction d'estérification. Cette disposition évite l'emploi d'un catalyseur et notamment son recyclage. Néanmoins, il est habituel pour l'homme du métier d'utiliser un catalyseur de polycondensation tel que

l'hydroxyde de calcium $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ou l'hydroxyde de lithium $[\text{Li}(\text{OH})]$, afin d'accélérer la réaction de polycondensation.

Dans une variante, l'étape de polycondensation est réalisée, par exemple, en mode fusion sans solvant ou, en mode azéotropique avec un
5 solvant, notamment le xylène, pour créer l'azéotropie.

Le mode azéotropique est principalement utilisé pour la synthèse de résines alkydes. Il est basé sur la formation de l'azéotrope eau-solvant, notamment eau-xylène. Dès que les molécules d'eau se forment, elles forment un azéotrope avec le solvant, notamment le xylène, qui se
10 transforme en vapeur et est emporté vers le réfrigérant. Les vapeurs sont ensuite condensées par le réfrigérant. On peut récupérer l'eau en bas du montage, celle-ci étant plus dense que le solvant, notamment le xylène. Le solvant qui a servi pour créer l'azéotropie est éliminé en fin de synthèse par une opération de distillation, notamment l'évaporation du solvant sous
15 pression réduite.

Le mode fusion peut être également très avantageusement utilisé, ce montage étant par ailleurs utilisé pour la synthèse des résines polyesters (in)saturés. Ce mode de synthèse est bien connu de l'homme du métier et est très largement décrit dans la littérature technique pertinente. De préférence,
20 une colonne à garnissage est intégrée entre le ballon et le Dean Stark. Dans la colonne, les glycols s'évaporent en même temps que l'eau mais ils se recondensent plus vite et retombent dans le ballon car leur température d'ébullition est plus haute que celle de l'eau. L'eau, quant à elle, se recondense et retombe dans le Dean Stark. Elle est ainsi évacuée du ballon.

25 Dans une variante, la température du milieu réactionnel lors de l'étape de polycondensation est élevée progressivement jusqu'à au moins 180°C , de préférence au moins 220°C , sous un flux de gaz inerte chimiquement, en particulier l'azote.

Dans une variante, la température du milieu réactionnel lors de l'étape de polycondensation est maintenue pendant au moins deux heures entre 220°C et 250°C, au moins trois heures, de préférence six heures, à au moins environ 180°C, de préférence au moins environ 200°C, de préférence au moins environ 220°C, et de préférence encore au moins environ 240°C ou au moins environ 250°C, jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à environ 20 mg KOH/g de résine alkyde.

Dans une autre variante, la température du milieu réactionnel est comprise entre environ 180°C et environ 280°C, de préférence entre environ 200°C et environ 280°C, de préférence entre environ 220°C et environ 280°C, de préférence encore entre environ 240°C et environ 280°C.

Dans une variante, à l'issue de l'étape de polycondensation, le solvant est éliminé, notamment par distillation sous pression réduite, jusqu'à ce que la résine alkyde formée présente un extrait sec au moins égal à 97 %, de préférence supérieur ou égal à 99 % en masse.

La présente invention a également pour objet, selon un autre aspect, une résine alkyde issue de la polycondensation :

- d'au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride acide de préférence biosourcé,
 - d'au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé,
 - d'au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux groupes hydroxyles, choisi parmi les polyols comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol ;
 - de la colophane ou d'au moins l'un de ses dérivés,
- dans laquelle au moins un polyacide est l'acide succinique, de préférence biosourcé, ou son anhydre, de préférence biosourcé;

dans laquelle le pourcentage en poids sec de colophane ou ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %, de préférence entre environ 30 % et environ 70 %, de préférence entre environ 50 % et 65 % et de préférence encore entre environ 60 % et environ 65 % ;

susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention.

Dans une variante, le pourcentage en poids sec de colophane ou de l'un de ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou de l'un de ses dérivés est compris entre environ 50 % et 65 %, de préférence entre environ 60 % et environ 65 %, et la température du milieu réactionnel lors de l'étape de polycondensation est maintenue pendant au moins deux heures, à au moins environ 220°C, de préférence au moins 240°C, de préférence encore environ 240°C ou environ 250°C.

Les résines alkydes selon l'invention peuvent notamment servir à fabriquer une composition comprenant une résine alkyde selon l'une des variantes de réalisation décrites ci-dessus, et un diluant réactif, de préférence biosourcé.

Les résines alkydes selon l'invention peuvent notamment servir à fabriquer une émulsion aqueuse d'une résine alkyde comprenant de 25 % à 60 %, avantageusement 30 % à 50 %, en poids de résine alkyde par rapport à la quantité totale en poids de l'émulsion obtenue selon l'une des variantes de réalisation décrites ci-dessus, ou de la résine décrite ci-dessus, et au moins un agent émulsifiant, de préférence d'origine végétale ou animale, de préférence en quantité allant de 0,1 % à 7%, avantageusement de 0,3 à 1% en poids de l'émulsion aqueuse. Les valeurs (%) en poids indiquées ci-après sont données par rapport au poids total de l'émulsion aqueuse.

Dans une variante, l'agent émulsifiant peut être ionique ou non ionique, et est de préférence choisi seul ou en combinaison parmi : les sulfonates d'alkyle, les sulfonates d'aryle, les stéarates, la lécithine, les monoesters de glycérol, les monoesters d'acide gras éthoxylés ou non, les
5 tensio-actifs possédant une double liaison, les tensio-actifs polymériques, les esters de pentaérythritol, les esters de sorbitane, tels que le mono oléate de sorbitane ou le monolaurate de sorbitane, avantageusement il s'agit d'un ester de sorbitane, en particulier le monolaurate de sorbitane.

Dans une variante, l'émulsion aqueuse comprend au moins un agent
10 anti-mousse, de préférence en quantité allant de 0,1 % à 2 % en poids de ladite émulsion aqueuse, en particulier de 0,2 % à 1,5% en poids. Dans une sous-variante, l'agent anti-mousse est choisi seul ou en combinaison parmi : les polysiloxanes, les esters d'acide gras et de polyoxyéthylène, des esters d'acide gras et de polyoxypropylène, les esters de sorbitan et de
15 polyoxyéthylène tels que le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné, avantageusement il s'agit d'un ester de sorbitan et de polyoxyéthylène.

Dans une variante, l'émulsion aqueuse comprend au moins un agent de stabilisation, de préférence en proportion allant de 0,1 % à 8 % en poids de ladite émulsion, avantageusement de 0.2 % à 5 % en poids. Dans une
20 sous-variante, l'agent de stabilisation est choisi seul ou en combinaison parmi : les amidons modifiés, les gommes xanthane, les gommes guar, les celluloses modifiées, de façon avantageuse il s'agit des amidons modifiés tel que le TACKIDEX® 110UY.

Dans une variante, l'émulsion aqueuse comprend au moins un agent
25 polyfonctionnel ayant une fonction d'agent anti-mousse et/ou d'agent émulsifiant et/ou d'agent de stabilisation, de préférence en quantité allant de 0,5 % à 8 % en poids de ladite émulsion. Dans une sous-variante, l'agent polyfonctionnel est choisi seul ou en combinaison parmi : les β -

cyclodextrines, la gomme arabique, des protéines végétales et animales, notamment la caséine et/ou la gélatine.

Les résines alkydes peuvent être mises en émulsion avec l'eau pour former une émulsion huile dans eau. Pour former cette émulsion, on peut
5 mélanger la résine alkyde avec de l'eau et les différents agents précités pour former une émulsion. Il existe plusieurs appareils capables de réaliser une émulsion ; depuis l'agitateur jusqu'à l'homogénéisateur haute pression en passant par le moulin colloïdal et le turbo émulsionneur, tous bien connus de l'homme du métier.

10 Ces émulsions peuvent être fabriquées par tout procédé bien connu de l'homme du métier. Notamment, grâce à un procédé comprenant une étape de mélange d'une phase huile comprenant la résine alkyde selon l'invention et d'une phase aqueuse.

On peut réaliser un procédé dans lequel on passe par une émulsion
15 eau dans huile tel que décrit dans la demande WO 2011 / 051612. Ces résines alkydes, rendues suffisamment fluides par chauffage conventionnel à 80°C, sont ensuite dispersées dans l'eau afin de former une émulsion de type eau dans huile (E/H). Cette émulsion E/H va s'inverser par rajout d'eau pour former une émulsion de type huile dans eau (H/E).

20 Alternativement, on peut réaliser un procédé de fabrication de l'émulsion par une étape de mise en émulsion directe de la phase huile dans la phase eau. Ce procédé est rendu possible par l'excellent comportement rhéologique de la résine alkyde selon l'invention.

Plus particulièrement, on peut fabriquer directement une émulsion huile
25 dans eau (H/E) par la mise en œuvre des étapes suivantes :

- une première étape au cours de laquelle, ladite résine alkyde est chauffée à une température supérieure ou égale à 40°C, de préférence inférieure ou égale à 90°C pour former un mélange A, sous agitation,

notamment à l'aide d'un dispositif de mélange ayant une pâle d'agitation tournant à une vitesse de rotation comprise entre 2 000 tours/min et 8 000 tours/min, éventuellement avec un agent émulsifiant ;

- 5 - une deuxième étape au cours de laquelle, un agent stabilisant est mélangé avec de l'eau, et éventuellement avec un agent anti-mousse, en chauffant à une température supérieure ou égale à 40°C, de préférence inférieure ou égale à 90°C pour former un mélange B ;
- 10 - une troisième étape au-cours de laquelle on incorpore dans ledit mélange B, sous forte agitation, notamment à l'aide d'un dispositif comportant une pâle d'agitation tournant entre 5 000 tr/min et 8 000 tr/min, ledit mélange A, de préférence la température des mélanges A et B est inférieure ou égale à 60°C, pendant au moins une minute pour l'obtention de l'émulsion de ladite résine alkyde.

- 15 Les émulsions ainsi formées présentent préférentiellement une viscosité allant de 1000 cP (ou 1000 mPa.s) à 2000 centipoises (ou 2 000 mPa.s) à 20°C, mesurée selon la norme ISO 3219 : 1993.

- La présente invention a pour objet, selon un autre aspect, une peinture comprenant au moins une résine alkyde selon l'invention, de préférence sous
20 forme d'une émulsion aqueuse telle que définie ci-dessus.

- La formulation de peinture peut comprendre également, de manière bien connue de l'homme du métier, des agents supplémentaires, notamment un ou plusieurs pigments, tels que des pigments naturels (biosourcés) : le dioxyde de titane, les oxydes de fer, le noir de carbone, le jaune de gaude, le
25 bleu de pastel et le rouge de garance ; ou encore des pigments de synthèse issus de source fossile : le bleu et le vert de phtalocyanine, le jaune azoïque et le rouge de quinachridone.

La formulation de peinture peut comprendre également des charges, tels que les carbonates de calcium, le talc ou la silice, la cire d'abeille ou la cire de carnauba.

5 D'autres applications dans lesquelles les résines alkydes de l'invention peuvent être utilisées sont également envisagées. On peut citer notamment, à titre d'exemple, les domaines d'applications des adhésifs, des revêtements (tels que les peintures décoratifs et industriels, les laques, les vernis et les lasures) ou bien encore des plastifiants.

10 La formulation de peinture de l'invention peut également contenir un agent siccatif ou semi-siccatif.

Il est possible d'obtenir la formulation de peinture de l'invention par mélange de l'émulsion aqueuse avec les agents supplémentaires précédemment cités et éventuellement de l'eau. Les quantités des charges et/ou pigments sont déterminées en fonction des propriétés désirées (telles
15 que, par exemple, la mouillabilité ou la tension de surface) pour la dite formulation.

La présente invention sera mieux comprise à lecture des exemples de réalisation suivants, cités à titre non limitatif.

20 **EXEMPLES REALISES**

Dans cet exemple, 7 résines alkydes ont été réalisées:

- 2 mettant en œuvre un couple acide adipique / colophane (exemples 1 et 5) ;
- 1 mettant en œuvre de l'acide adipique sans colophane (exemple 3) ;
- 25 - 4 selon l'invention, mettant en œuvre un couple acide succinique / colophane, avec 46 % en poids de colophane par rapport à l'acide (exemple 2) et avec 63 % en poids de colophane par rapport à l'acide.

Ces résines ont ensuite été diluées, puis mises en émulsion aqueuse, et elles ont enfin servi à formuler des peintures dont on a déterminé le brillant et la dureté.

5 **Résines Alkydes synthétisées**

Exemple Comparatif 1 :

Cet exemple met en œuvre 41 % en poids de colophane par rapport au poids total de colophane et d'acide adipique.

10 Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 192.1 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35 commercialisé par Brenntag) ;
- 15 - 103.4 g de colophane de gemme portugaise (commercialisée par Resineland) ;
- 100 g d'isosorbide (Polysorb® P commercialisé par Roquette) ;
- 150 g d'acide adipique
- 63 g de glycérine.

20 La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 220°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les

25 caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :

- un indice d'acide de 7.3 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- un extrait sec de 69.89 % (ISO 3251) ;

- une viscosité Noury de 16.2 s à 20°C (viscosité observée selon la procédure décrite dans la norme ISO 3219 :1993 ; cette viscosité est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit);
- 5 - une longueur en huile de 35% ;

Exemple Comparatif 2 :

Cet exemple ne met pas en œuvre de colophane.

- Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de
- 10 température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 358.6 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;
- 93.3g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
- 15 - 140 g d'acide adipique ;
- 86.9 g de pentaérythritol ;
- 27.2g de xylène.

- La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 220°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été
- 20 éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :

- un indice d'acide de 10.5 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- 25 - un extrait sec de 99 % (ISO 3251) ;
- une viscosité 340 poises à 20°C (ISO 3219 :1993) ;
- une longueur en huile de 58%.

Exemple Comparatif 3 :

Cet exemple met en œuvre 58 % en poids de colophane par rapport au poids total de colophane et d'acide adipique.

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 172.9 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;
- 186.2 g de colophane de gemme portugaise ;
- 10 - 90 g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
- 135 g d'acide adipique ;
- 56.7 g de glycérine.

La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 220°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 20 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :

- un indice d'acide de 16 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- 20 - un extrait sec de 69.89 % (ISO 3251) ;
- une viscosité Noury de 8.8 s à 20°C (viscosité observée selon la procédure décrite dans la norme ISO 3219 :1993 ; cette viscosité est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit) ;
- 25 - une longueur en huile de 30%.

Exemple 1 selon l'invention :

Cet exemple met en œuvre 46 % en poids de colophane par rapport au poids total de colophane et d'acide succinique.

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 5
 - 191.7 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;
 - 103.2 g de colophane de gemme portugaise ;
 - 99.8 g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
 - 121 g d'acide succinique ;
 - 62.3 g de glycérine.
- 10 La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 250°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les
- 15 caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :
 - un indice d'acide de 8.2 mg KOH/g (ISO 3682) ;
 - un extrait sec de 70.34 % (ISO 3251) ;
 - une viscosité Noury de 56 s à 20°C (viscosité observée selon la
 - 20 est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit);
 - une longueur en huile de 37%.

Exemple 2 selon l'invention :

Cet exemple met en œuvre 63 % en poids de colophane par rapport au poids

25 total de colophane et d'acide succinique.

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à

garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 158.4 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;
- 170.6 g de colophane de gemme portugaise ;
- 5 - 82.5 g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
- 100 g d'acide succinique ;
- 52 g de glycérol.

La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 250°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été
10 éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :

- un indice d'acide de 9.1 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- 15 - un extrait sec de 69.75 % (ISO 3251) ;
- une viscosité Noury de 21.4 s à 20°C (viscosité observée selon la procédure décrite dans la norme ISO 3219 :1993 ; cette viscosité est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit) ;
- 20 - une longueur en huile de 31%.

Exemple 3 selon l'invention:

Cet exemple met en œuvre 63 % en poids de colophane par rapport au poids total de colophane et d'acide succinique.

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de
25 température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :

- 140.6 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;

- 302.9 g de colophane de gemme portugaise ;
- 146.4 g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
- 177.5 g d'acide succinique ;
- 52 g de glycérol.

- 5 La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 250°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les
- 10 caractéristiques de la résine alkyde obtenue sont :
- un indice d'acide de 13.2 mg KOH/g (ISO 3682) ;
 - un extrait sec de 69.55 % (ISO 3251) ;
 - une viscosité Noury 480 s à 20°C (viscosité observée selon la
- 15 est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit).

Exemple 4 selon l'invention:

Cet exemple met en œuvre 63 % en poids de colophane par rapport au poids total de colophane et d'acide succinique.

- 20 Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote, d'une prise d'échantillon, d'une colonne à garnissage surmontée d'un décanteur et d'un réfrigérant, ont été introduit à température ambiante :
- 211 g d'acide gras de soja (Nouracid® SZ35) ;
- 25
- 302.9 g de colophane de gemme portugaise ;
 - 146.4 g d'isosorbide (Polysorb® P) ;
 - 177.5 g d'acide succinique ;
 - 92.3 g de glycérol.

La température du milieu réactionnel a ensuite été élevée progressivement jusqu'à 250°C sous flux d'azote. L'eau de condensation a été éliminée au fur et à mesure jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 15 mg KOH/gramme de résine. En fin de réaction, une résine alkyde se
5 présentant sous la forme d'un liquide visqueux a été obtenue. Les caractéristiques de la résine alkyde non diluée obtenue sont :

- un indice d'acide de 10 mg KOH/g (ISO 3682) ;
- un extrait sec de 70.09 % (ISO 3251) ;
- une viscosité Noury 64.5 s à 20°C (viscosité observée selon la
10 procédure décrite dans la norme ISO 3219 :1993 ; cette viscosité est celle de la résine alkyde obtenue selon le procédé décrit ci-dessus après dilution de la résine à 70% dans le white spirit).

Exemple 5 comparatif: Cet exemple est identique à l'exemple 2 selon l'invention, la seule différence étant le remplacement de l'isosorbide par une
15 quantité molaire équivalente en monopropylène glycol.

Peintures Alkydes réalisées

Dans un premier temps, les résines alkydes ont été diluées dans le white spirit afin d'atteindre une valeur d'extrait sec de 70 % $\pm$ 2 %. Elles ont ensuite été évaluées et comparées à une résine Glycéro du marché d'origine
20 pétrosourcée : Synolac 6885 commercialisée par Arkema et présentant un extrait sec de 70 % $\pm$ 2 %. Chaque résine a ensuite été formulée avec les mêmes additifs et dans les mêmes proportions qu'indiqué dans le tableau 1.

Tableau 1

Matières Premières (% en poids du poids total de la peinture)	Peinture témoin (Synolac 6865/Leader Laque Blanc)	Peinture Alkyde selon l'invention
White Spirit	27.4 %	27.4 %
Agent mouillant	0.45 %	0.45 %
Agent épaississant Disperbyk 116	0.5 %	0.5 %
Titane RDI-S (Kemira)	30 %	30 %
Carbonate de Calcium Mikhart 40 (La Provençale)	7.3 %	7.3 %
Agent anti-peau Troymax (Troy)	0.3 %	0.3 %
Agent Siccatif	1.55 %	1.55 %

5 Les résultats des tests figurent dans le tableau 2.

La lecture du tableau 2 démontre que les peintures selon l'invention permettent d'obtenir un compromis au moins équivalent à celui obtenu pour la résine commerciale, au niveau de sa dureté et de sa brillance.

Tableau 2

Caractéristiques	Synolac 6865	Exemple Comp. 1	Exemple Comp. 2	Exemple Comp. 3
Dureté persoz 7 jours NF EN ISO 1522	62s	21 s	53 s	34 s
Dureté persoz 14 jours NF EN ISO 1522		25 s	55 s	42 s
Dureté persoz 21 jours NF EN ISO 1522	80s	23 s	57s	44 s
Brillant 60° (7 jours) NF EN ISO 2813	87%	89%	82%	94%
Brillant 60° (21 jours) NF EN ISO 2813	84%	85%		92%

Caractéristiques	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5 comp.
Dureté persoz 7 jours NF EN ISO 1522	50 s	62 s	87 s	81 s	30 s
Dureté persoz 14 jours NF EN ISO 1522	68 s	84 s			32 s
Dureté persoz 21 jours NF EN ISO 1522	66 s	81 s			34 s (16 jours)
Brillant 60° (7 jours) NF EN ISO 2813	86 %	94 %	90 %	89 %	
Brillant 60° (21 jours) NF EN ISO 2813	85 %	91 %			

REVENDEICATIONS

1. Résine alkyde issue de la polycondensation :
 - d'au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride
 - 5 acide de préférence biosourcé,
 - d'au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé,
 - d'au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux groupes hydroxyles, choisi parmi les polyols comprenant au moins un
 - 10 motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol,
 - de la colophane ou d'au moins l'un de ses dérivés,

dans laquelle au moins un polyacide est l'acide succinique, de préférence biosourcé, ou son anhydre, de préférence biosourcé;

et dans laquelle le pourcentage en poids sec de colophane ou ses

 - 15 dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %, de préférence entre environ 30 % et environ 70 %, de préférence encore entre environ 50 % et 65 %.
-
- 20 2. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 % à 30 %, de préférence de 15 % à 25 % en poids du composant polyacide.
-
3. Résine selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en
- 25 ce qu'elle comprend entre 10 % et 50 %, de préférence entre 25 % et 35 % en poids du composant à base d'huile ou son acide gras correspondant.

4. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les huiles végétales et leurs acides gras correspondants sont choisis parmi les huiles ou acides gras de Soja, les huiles ou acides gras de Tournesol, les huiles ou acides gras de Lin, les huiles ou acides gras de bois
5 de Chine, les huiles ou acides gras de Ricin, l'acide gras de Tall-Oil ou leurs mélanges, de préférence parmi les acides précités.
5. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un autre composant polyol choisi parmi le
10 pentaérythritol ($C_5H_{12}O_4$), le glycérol ($C_3H_8O_3$), le sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), l'érythritol ($C_4H_{10}O_4$), de préférence le pentaérythritol et le glycérol.
6. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polyol comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-
15 dianhydrohexitol est choisi parmi : le 1,4 :3,6-dianhydro-D-sorbitol (isosorbide), le 1,4 :3,6-dianhydro-D-mannitol (isomannide), le 1,4 :3,6-dianhydro-L-iditol (isoidide), de préférence encore l'isosorbide, ou un mélange de ceux-ci.
- 20 7. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de 20 % à 30 % en poids de composant(s) polyol(s).
8. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente un indice d'acide inférieur à 20 mg KOH/g, de
25 préférence inférieur ou égal à 15 mg KOH/g et de préférence encore supérieur à 5 mg KOH/g.

9. Résine selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une longueur en huile comprise entre 10 % et 50 % en poids, de préférence entre 20 % et 40 % en poids, en particulier entre 25 % et 35 % en poids.

5

10. Procédé de préparation d'une résine alkyde selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant une étape de polycondensation des composants suivants :

- au moins un polyacide, de préférence biosourcé, ou son anhydride
10 acide de préférence biosourcé ;
- au moins un composant à base d'huile, de préférence biosourcée, ou son acide gras correspondant, de préférence biosourcé ;
- au moins un polyol, de préférence biosourcé, ayant au moins deux
15 groupes hydroxyles choisi parmi les polyols comprenant au moins un motif de 1,4 :3,6-dianhydrohexitol ;
- de la colophane ou l'un de ses dérivés ;
- ledit au moins un polyacide étant l'acide succinique, de préférence
20 biosourcé, ou son anhydre, de préférence biosourcé et le pourcentage en poids sec de colophane ou ses dérivés par rapport au poids sec total d'acide succinique ou de son anhydride et de colophane ou ses dérivés est compris entre environ 10 % et environ 80 %, de préférence entre environ 30 % et environ 70 %, de préférence encore entre environ 50 % et 65 % ;

ces composants étant mélangés dynamiquement en continu à une
25 température comprise entre 180°C et 280°C, de préférence entre 220°C et 280°C, jusqu'à formation de la résine alkyde.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé en ce l'étape de polycondensation est effectuée sans catalyseur de la réaction d'estérification.

- 5 12. Procédé de préparation selon l'une ou l'autre des revendications 10 et 11, dans lequel la température du milieu réactionnel lors de l'étape de polycondensation est élevée jusqu'à au moins 180°C, de préférence au moins 220°C, sous un flux de gaz inerte chimiquement, notamment sous un flux d'azote.

10

13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel la température du milieu réactionnel lors de l'étape de polycondensation est maintenue pendant au moins deux heures entre 220°C et 250°C jusqu'à atteindre un indice d'acide inférieur à 20 mg KOH/g de la
15 résine alkyde.

14. Peinture comprenant une résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

- 20 15. Utilisation d'une résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 en tant que liant dans une composition de revêtements choisi parmi les revêtements pour adhésifs, peintures, lasures, primaires ou vernis.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/052037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G63/48 C09D167/08
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)
C08G C09D

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	EP 0 741 175 A2 (HOECHST AG [DE]) 6 November 1996 (1996-11-06) paragraph [0013] - paragraph [0026]; claims 1, 12-15; example A1 -----	1-15
A	FR 2 965 267 A1 (CRAY VALLEY SA [FR]) 30 March 2012 (2012-03-30) page 5, line 20 - page 14, line 18; claims 5, 33, 38-42; figure 1; examples 12, 13; tables 1, 2 -----	1-15
A	WO 2012/005645 A1 (PERSTORP AB [SE]; PERSSON PER [SE]; SOERENSEN KENT [SE]; LUNDMARK STEF) 12 January 2012 (2012-01-12) page 3, line 36 - page 5, line 17; claims 1, 9, 15; example 3 ----- -/--	1-15



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

24 October 2014

Date of mailing of the international search report

31/10/2014

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

Enescu, Cristina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052037

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/179277 A1 (DALLAVIA ANTHONY J [US]) 2 August 2007 (2007-08-02) examples 4, 13 -----	1-15
A	WO 99/38926 A1 (ICI PLC [GB]; TAYLOR PHILIP LOUIS [GB]) 5 August 1999 (1999-08-05) page 12, line 1 - page 16, line 11; claims 1, 4; example 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/052037

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0741175	A2	06-11-1996	AU 5199596 A 14-11-1996
		BR 9602120 A 30-06-1998	
		CA 2175534 A1 03-11-1996	
		CZ 9601281 A3 13-11-1996	
		DE 19515915 A1 07-11-1996	
		EP 0741175 A2 06-11-1996	
		JP H08319345 A 03-12-1996	
		SG 83648 A1 16-10-2001	
		ZA 9603460 A 03-11-1997	
FR 2965267	A1	30-03-2012	CA 2810019 A1 05-04-2012
			CN 103228700 A 31-07-2013
			EP 2622000 A1 07-08-2013
			FR 2965267 A1 30-03-2012
			US 2013197152 A1 01-08-2013
			WO 2012042153 A1 05-04-2012
WO 2012005645	A1	12-01-2012	EP 2591039 A1 15-05-2013
			EP 2591040 A1 15-05-2013
			WO 2012005645 A1 12-01-2012
			WO 2012005647 A1 12-01-2012
			WO 2012005648 A1 12-01-2012
US 2007179277	A1	02-08-2007	US 2007179277 A1 02-08-2007
			WO 2007092250 A2 16-08-2007
WO 9938926	A1	05-08-1999	AU 2619999 A 16-08-1999
			CA 2260487 A1 31-07-1999
			WO 9938926 A1 05-08-1999

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G63/48 C09D167/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 741 175 A2 (HOECHST AG [DE]) 6 novembre 1996 (1996-11-06) alinéa [0013] - alinéa [0026]; revendications 1, 12-15; exemple A1 -----	1-15
A	FR 2 965 267 A1 (CRAY VALLEY SA [FR]) 30 mars 2012 (2012-03-30) page 5, ligne 20 - page 14, ligne 18; revendications 5, 33, 38-42; figure 1; exemples 12, 13; tableaux 1, 2 -----	1-15
A	WO 2012/005645 A1 (PERSTORP AB [SE]; PERSSON PER [SE]; SOERENSEN KENT [SE]; LUNDMARK STEF) 12 janvier 2012 (2012-01-12) page 3, ligne 36 - page 5, ligne 17; revendications 1, 9, 15; exemple 3 ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "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 "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 "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 octobre 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/10/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Enescu, Cristina

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	US 2007/179277 A1 (DALLAVIA ANTHONY J [US]) 2 août 2007 (2007-08-02) exemples 4, 13 -----	1-15
A	WO 99/38926 A1 (ICI PLC [GB]; TAYLOR PHILIP LOUIS [GB]) 5 août 1999 (1999-08-05) page 12, ligne 1 - page 16, ligne 11; revendications 1, 4; exemple 1 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052037

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0741175	A2	06-11-1996	AU	5199596 A	14-11-1996
			BR	9602120 A	30-06-1998
			CA	2175534 A1	03-11-1996
			CZ	9601281 A3	13-11-1996
			DE	19515915 A1	07-11-1996
			EP	0741175 A2	06-11-1996
			JP	H08319345 A	03-12-1996
			SG	83648 A1	16-10-2001
			ZA	9603460 A	03-11-1997

FR 2965267	A1	30-03-2012	CA	2810019 A1	05-04-2012
			CN	103228700 A	31-07-2013
			EP	2622000 A1	07-08-2013
			FR	2965267 A1	30-03-2012
			US	2013197152 A1	01-08-2013
			WO	2012042153 A1	05-04-2012

WO 2012005645	A1	12-01-2012	EP	2591039 A1	15-05-2013
			EP	2591040 A1	15-05-2013
			WO	2012005645 A1	12-01-2012
			WO	2012005647 A1	12-01-2012
			WO	2012005648 A1	12-01-2012

US 2007179277	A1	02-08-2007	US	2007179277 A1	02-08-2007
			WO	2007092250 A2	16-08-2007

WO 9938926	A1	05-08-1999	AU	2619999 A	16-08-1999
			CA	2260487 A1	31-07-1999
			WO	9938926 A1	05-08-1999
