

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.10.05.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.04.07 Bulletin 07/16.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA RECHERCHES ET TECH-
NOLOGIES Société par actions simplifiée — FR et
DSM IP ASSETS B.V. — NL.

72 Inventeur(s) : BETT WILLIAM, BOUSSEAU JEAN
NOEL, CASTAING JEAN CHRISTOPHE, BERGMAN
FRANCISCUS ADRIANUS CORNELIS, HOFKAMP
ALBERTUS RONALD et DEKKER GERRIT HENDRIK.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 PROCÉDE POUR PREPARER UN COPOLYMERE GREFFE PAR DES ACIDES GRAS POLYINSATURES,
COPOLYMERE GREFFE PAR DES ACIDES GRAS POLYINSATURES SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR
CE PROCÉDE ET SES UTILISATIONS.

57 La présente invention a pour objet un procédé pour
préparer un copolymère greffé par des acides gras polyin-
saturés en phase aqueuse.

L'invention concerne également un copolymère greffé
par des acides gras polyinsaturés susceptible d'être obtenu
par ce procédé et ses utilisations comme liant dans des
compositions de revêtement et en particulier dans les com-
positions de peinture décorative ou industrielle, dans des
compositions d'adhésifs ou dans des compositions de liant
minéral.



**Procédé pour préparer un copolymère greffé par des acides gras polyinsaturés,
copolymère greffé par des acides gras polyinsaturés susceptible d'être obtenu
par ce procédé et ses utilisations**

5

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer un copolymère greffé par des acides gras polyinsaturés en phase aqueuse.

L'invention concerne également un copolymère greffé par des acides gras polyinsaturés susceptible d'être obtenu par ce procédé et ses utilisations comme liant dans des compositions de revêtement et en particulier dans les compositions de peinture
10 décorative ou industrielle, dans des compositions d'adhésifs ou dans des compositions de liant minéral.

Dans le domaine des compositions de revêtement et en particulier dans les compositions de peinture décorative ou industrielle, il est intéressant de disposer de
15 liants monocomposants stables au stockage et susceptibles de réticuler lors de l'application.

Ceci permet en effet d'avoir de bonnes caractéristiques de films acquises lors de l'application, telle que par exemple de la brillance associée à une robustesse mécanique acquise lors de la réticulation.

20 Les liants pour peintures à base d'alkydes satisfont bien à cette double exigence. Cependant ces liants alkydes présentent l'inconvénient de présenter une faible résistance chimique vis-à-vis des solvants tels que la méthyléthylcétone ou des aromatiques tels que le xylène et vis-à-vis des acides et ils sont sensibles aux UV.

Il apparaît donc intéressant pour améliorer la durabilité des compositions de revêtement
25 d'associer des polymères acryliques plus résistants vis-à-vis des solvants tels que la méthyléthylcétone ou des aromatiques tels que le xylène et vis-à-vis des acides comme l'acide acétique et plus stables vis-à-vis des UV à des liants de type alkyde.

Il a ainsi été proposé d'effectuer des mélanges de dispersions aqueuses de (co)polymères (latex) acryliques avec des résines alkydes. L'inconvénient de ces
30 mélanges, c'est que les performances des mélanges ne sont pas très bonnes. Ceci est certainement lié à l'absence de liaisons covalentes entre les (co)polymères (latex) acryliques et les résines alkydes donc de réticulation qui n'est donc pas favorable en particulier à la résistance aux solvants.

Il a également été proposé de greffer des (co)polymères avec des résines alkydes.

35 Jusqu'à présent afin de greffer un copolymère avec une résine alkyde pendant la synthèse du copolymère par voie radicalaire en phase aqueuse il était connu d'ajouter des monomères acryliques à la résine alkyde et d'effectuer un greffage via les doubles

liaisons disponibles présentes dans la résine alkyde. La polymérisation est ensuite réalisée par une technique de mini-émulsion. Or les doubles liaisons disponibles de la résine alkyde sont présentes dans les parties de type acides gras polyinsaturés de la résine alkyde. Ces parties de type acide gras polyinsaturés ne représentent qu'environ
5 15% en poids de la résine alkyde, pour des résines alkydes dont la longueur en huile est telle qu'elles ont un temps hors poussière et un temps hors tack requis pour les applications en peinture décorative. L'ajout des monomères acryliques a donc pour effet de diluer la fraction d'acides gras polyinsaturés, ce qui conduit à des performances moins bonnes du copolymère greffé obtenu lorsqu'il est utilisé comme liant dans des
10 compositions de revêtement. En particulier lorsque on utilise ce copolymère greffé comme liant dans une peinture il est sensible aux solvants, il ne résiste pas aux rayures et les propriétés mécaniques sont dégradées.

Il a été décrit également dans le document WO 92/14763 de Lankwitzer Lackfabrik la possibilité de greffer un copolymère par un acide gras polyinsaturé méthacrylate.
15 Cependant, ces acides gras polyinsaturés méthacrylate sont peu solubles dans l'eau.

Il a donc été décrit dans ce document de réaliser un procédé en plusieurs étapes :

- Une première étape en phase solvant dans laquelle on copolymérise l'acide gras polyinsaturé méthacrylate avec au moins un acide copolymérisable tel que de l'acide méthacrylique, cette première étape visant à compatibiliser l'acide gras polyméthacrylate avec l'eau ;
20
- Une deuxième étape où on met le produit issu de l'étape 1 en phase aqueuse après une neutralisation ;
- Ensuite on effectue la polymérisation du mélange de monomères en présence d'un copolymère neutralisé.

25 Cependant, dans la première étape de ce procédé, il est nécessaire de former préalablement des composés alcali solubles, ce qui limite la nature chimique du copolymère sur lequel on peut greffer l'acide gras polyinsaturé.

D'autre part ce procédé nécessite la réalisation de 2 étapes avant de commencer la polymérisation : une en phase solvant puis une en phase aqueuse.

30 Du fait de l'étape en phase solvant il reste nécessairement du solvant résiduel à la fin du procédé ce qui présente des problèmes écologiques.

Enfin une partie du copolymère obtenu par ce procédé reste sensible à l'eau. En effet, les groupements acides gras se trouvent dans un environnement hydrophile parce qu'ils sont associés à de l'acide méthacrylique. Le composé alcali soluble est localisé à la
35 surface des particules du copolymère greffé. Après séchage, cette zone interstitielle riche en acide favorise la pénétration d'eau dans le film.

Le besoin existait de trouver un moyen de greffer un copolymère par un acide gras polyinsaturé qui ne présente pas les inconvénients décrits ci-dessus. C'est à dire qui soit facile à mettre en œuvre, en une seule étape au lieu de 2, qui soit réalisable en phase aqueuse, avec des copolymères de nature et de structure chimique très variés, et
5 qui conduise à de bonnes propriétés de ce copolymère greffé lorsqu'il est utilisé comme liant dans des compositions de revêtement et en particulier dans des compositions de peinture décorative ou industrielle, ou dans des compositions d'adhésifs ou de liant minéral tel qu'un mortier.

Un des buts de l'invention est également de préparer un copolymère greffé qui présente
10 lorsqu'il est utilisé comme liant dans des compositions de revêtement de bonnes propriétés de résistance à l'eau et aux solvants, une bonne tenue mécanique du revêtement et en particulier vis-à-vis des rayures, et donc d'une façon générale une durabilité plus élevée.

Un autre but de l'invention est également de préparer un copolymère greffé qui présente
15 lorsqu'il est utilisé comme liant dans des compositions d'adhésifs ou de liant minéral tel qu'un mortier de bonnes propriétés de résistance à l'eau et aux solvants, une bonne tenue mécanique de la composition d'adhésif ou de liant minéral vis-à-vis des contraintes, et donc d'une façon générale une durabilité plus élevée.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a tout d'abord pour objet
20 un procédé pour greffer un copolymère par un acide gras polyinsaturé comprenant les étapes suivantes :

- 1) On prépare un monomère modifié (A) en faisant réagir au moins un ester glycidique d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un acide gras d'huile siccative ou semi-siccative,
 - 25 2) on dissout ce monomère modifié (A) obtenue à la première étape dans au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé (B),
 - 3) la solution monomère modifié (A)/monomère monoéthyléniquement insaturé (B) obtenue à l'étape 2 est alors pré-émulsionnée par ajout d'un tensioactif et de l'eau sous agitation, de telle façon qu'on obtienne une émulsion avec une phase
30 continue eau, c'est-à-dire une émulsion huile dans eau,
 - 4) on soumet l'émulsion obtenue à l'étape 3 à un fort cisaillement afin d'obtenir une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen compris entre 10nm et 1000nm,
 - 5) on polymérise la mini-émulsion obtenue à l'étape 4 par ajout d'un amorceur.
- 35 L'invention a également pour objet le copolymère greffé susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ce copolymère greffé comme liant dans des compositions de revêtement, en particulier des compositions de peinture décorative ou industrielle.

Nous allons tout d'abord détailler le procédé de préparation du copolymère greffé.

- 5 Dans la première étape du procédé on prépare un monomère modifié (A) en faisant réagir au moins un ester glycidique d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un acide gras d'huile siccative ou semi-siccative.

Il s'agit du produit réactionnel d'une mole d'acide gras et de 0,8 à 1,2 moles de glycidile ester d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.

- 10 On peut utiliser pour la préparation du monomère modifié (A), divers acides gras d'huiles siccatives ou semi-siccatives et divers acides gras d'huiles semi-siccatives ayant de 4 à 26 atomes de carbone.

Comme exemples de ces acides gras on peut citer l'acide gras d'huile de carthame, l'acide gras d'huile de lin, l'acide gras d'huile de soja, l'acide gras d'huile de sésame,

- 15 l'acide gras d'huile de pavot, l'acide gras d'huile de périlla, l'acide gras d'huile de chénevis, l'acide gras d'huile de pépins de raisin, l'acide gras d'huile de maïs, l'acide gras de tall oil, l'acide gras d'huile de tournesol, l'acide gras d'huile de graines de coton, l'acide gras d'huile de baleine, l'acide gras d'huile d'hévéa, l'acide gras d'huile de canne à sucre, etc....

- 20 Parmi ces acides gras on préfère en particulier l'acide gras d'huile de carthame, l'acide gras d'huile de lin, l'acide gras d'huile de soja, l'acide gras d'huile de périlla, l'acide gras d'huile de chénevis, l'acide gras de tall oil, et l'acide gras d'huile de tournesol.

On peut aussi utiliser des acides gras insaturés ayant des doubles liaisons conjuguées comme une partie de l'acide gras d'huile siccative et de l'acide gras d'huile semi-

- 25 siccative. Comme exemples d'acides gras à doubles liaisons conjuguées on peut mentionner l'acide gras d'huile de Canton, l'acide gras d'huile d'oiticica, l'acide gras d'huile de ricin déshydratée et l'acide gras d'Hidiène (dénomination commerciale d'acide gras à doubles liaisons conjuguées, produit par Soken Kagaku Co, Ltd au Japon). La quantité d'acide gras à doubles liaisons conjuguées est inférieure à 30% en poids, par rapport à l'acide gras total.

On peut utiliser comme glycidile ester, l'autre constituant du monomère modifié (A), l'acrylate de glycidile ou le méthacrylate de glycidile. Il est également possible d'effectuer une réaction d'estérification entre l'acide gras polyinsaturé et un hydroxyalkyl(méth)acrylate.

- 35 De préférence on utilise comme glycidile ester l'acrylate de glycidile ou le méthacrylate de glycidile.

Le monomère modifié (A) est préparé habituellement en faisant réagir les deux constituants ci-dessus, c'est-à-dire l'acide gras polyinsaturé et l'acrylate de glycidile ou le méthacrylate de glycidile à une température comprise entre 40°C et 220°C, de préférence entre 60°C et 100°C, pendant environ une demi-heure à 40 heures, de préférence entre 3 à 10 heures, en l'absence ou en la présence d'un catalyseur de réaction tel que le bromure de tétraéthylammonium, bien que ces conditions varient avec le type d'acide gras utilisé.

Afin de permettre une meilleure conservation du monomère modifié (A), il est possible de lui ajouter un inhibiteur de polymérisation tel que l'hydroquinone, la p-benzoquinone ou le méthylether d'hydroquinone (MEHQ).

Dans la deuxième étape du procédé, on dissout ce monomère modifié (A) obtenue à la première étape dans au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé (B),

Le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) peut être choisi parmi les monomères habituellement utilisés pour la synthèse de latex.

Les monomères sont choisis de telle manière que le copolymère greffé obtenu a une température de transition vitreuse (TG) comprise entre -40°C et +100°C.

Le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) peut être choisi parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être utilisés seuls ou en mélanges avec d'autres monomères à insaturation éthylénique avec lesquels ils sont copolymérisables.

On peut citer notamment les mélanges de monomères vinylaromatiques et en particulier le styrène et d'acrylates ou méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer également l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" (néodécanoate de vinyle), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de

vinyle, le chlorure de vinylidène, les dioléfines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (méth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

- 5 Il est également possible d'utiliser des monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène qui comprennent une fonction permettant de conférer au copolymère greffé de bonnes propriétés d'adhésion.

- On peut citer notamment des monomères phosphatés qui permettent d'obtenir une bonne adhésion sur des surfaces métalliques, tels que l'acide vinylphosphonique, l'acide 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphonique (RN 80730-17-2), ou l'acide 2-(acryloyloxy)éthylphosphonique ; le 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphate de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{OPO}_3\text{H}$, ou le 2-(acryloyloxy)éthylphosphate de formule $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{OPO}_3\text{H}$; ou l'ammonium sulfatoéthyl méthacrylate « SEM » vendu par la société Laporte, ou leur mélange.

- 15 Le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) peut comprendre en outre des monomères fonctionnels susceptibles d'apporter de bonnes propriétés de résistance à l'eau et aux solvants, ou pour conférer au latex des propriétés d'adhésion spécifiques.

On peut citer à titre d'exemple le 1-méthacrylamido,2-imidazolidinone éthane vendu sous le nom commercial Sipomer WAM II par la société Rhodia, le glycidyl méthacrylate, le vinyltriéthoxysilane ou les monomères vinyliques porteurs de groupements cyclodextrine.

le 1-méthacrylamido,2-imidazolidinone éthane vendu sous le nom commercial Sipomer WAM II par la société Rhodia permet d'améliorer l'adhésion de la composition de latex sur des supports présentant des groupements carbonyles, par exemple des supports en polyesters, ou des couches de peintures anciennes de type alkyde.

Le vinyltriéthoxysilane permet d'améliorer l'adhésion de la composition de latex sur du verre ou d'autres substrats minéraux de type oxydes métalliques.

Le méthacrylate de glycidyle permet d'apporter la possibilité de réticulation après application du film de peinture grâce à la présence de groupes époxy.

- 30 Les monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène sont généralement utilisés dans des proportions telles que la température de transition vitreuse (TG) du copolymère greffé obtenu est comprise entre -50°C et +110°C.

De préférence, les monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène sont utilisés dans des proportions telles que la température de transition vitreuse (TG) du copolymère greffé obtenu est comprise entre -40°C et +60°C.

Les proportions de monomères (A) qui sont dissous dans au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé (B) sont telles que la quantité de (A) est comprise entre 10 et 80% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B).

- 5 De préférence, la quantité de (A) est comprise entre 10 et 50% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B).

Dans la troisième étape du procédé de préparation du copolymère greffé, la solution monomère modifié (A)/monomère monoéthyléniquement insaturé (B) obtenue à l'étape 2 est alors pré-émulsionnée par ajout d'un tensioactif et de l'eau sous agitation, de telle façon qu'on obtienne une émulsion avec une phase continue eau, c'est-à-dire une émulsion huile dans eau.

- 10 La phase organique qui est la phase dispersée comprend les monomères (A) et (B). Elle constitue en général de 10% à 50% en poids par rapport au poids total de l'émulsion. La quantité de (A) dans la phase organique de l'émulsion est comprise entre 10 et 80% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B).

- 15 De préférence, la quantité de (A) dans la phase organique de l'émulsion est comprise entre 10 et 50% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B).

- 20 L'agitation est effectuée de telle façon que la phase dispersée se trouve sous la forme de gouttelettes ayant un diamètre moyen compris entre 1 à 100 microns. De préférence, le diamètre moyen des gouttelettes est compris entre 10 et 50 microns.

Le tensioactif qui est utilisé dans cette troisième étape peut être tout tensioactif conventionnellement utilisé pour les procédés de polymérisation en émulsion.

- 25 Les tensioactifs qui peuvent être utilisés sont des émulsifiants anioniques, cationiques ou non ioniques. On peut utiliser un tensioactif seul ou un mélange de plusieurs tensioactifs.

- 30 En tant que tensioactif, on met en oeuvre généralement les tensioactifs anioniques classiques représentés notamment par les alkylsulfates, tels que le sodium lauryl sulfate, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates tels que le sodium dodécylbenzène sulfonate, les arylsulfates, les arylsulfonates, les alkyléthoxylés, les alkylaryléthoxylés, les alkyléthoxylés ou les alkylaryléthoxylés sulfatés ou phosphatés ou leurs sels, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non, ou les sels d'acide gras comme le stéarate de sodium.

- 35 On préfère utiliser les émulsifiants anioniques ou non ioniques.

Ils sont généralement employés à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

On peut également coupler l'utilisation d'un des tensioactifs anioniques mentionnés ci-dessus avec un polymère hydrosoluble non ionique, comme par exemple l'alcool polyvinylique ou la polyvinylpyrrolidone (PVP).

On peut également coupler l'utilisation d'un des tensioactifs anioniques mentionnés ci-dessus avec un système stabilisant à base de polymères synthétiques anioniques, par exemple l'acide poly-(méth)acrylique, le poly(méth)acrylamide, les acides polyvinylsulfoniques, et des copolymères solubles dans l'eau de ceux-ci, ou des condensats tels que les mélamineformaldéhyde sulfonates, les naphthalène formaldéhyde sulfonates, des copolymères styrène/acide maléique, et des copolymères éther vinylique acide maléique.

Dans la quatrième étape du procédé de préparation du copolymère greffé, on soumet l'émulsion obtenue à l'étape 3 à un fort cisaillement afin d'obtenir une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen compris entre 10nm et 1000nm, Un moyen adapté pour obtenir un fort cisaillement adapté à la présente invention est par exemple une sonde d'ultrasons, un broyeur colloïdal ou un homogénéisateur.

A titre d'exemple de sonde à ultrason, on peut citer par exemple le Vibracell Sonificator 600 W commercialisé par Bioblock Scientific.

A l'issue de cette quatrième étape, on obtient une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen compris entre 10nm à 1000nm. De préférence, le diamètre moyen des gouttelettes est compris entre 80nm et 300nm.

Dans la cinquième étape du procédé de préparation du copolymère greffé, on polymérise la mini-émulsion obtenue à l'étape 4 par ajout d'un amorceur.

Il s'agit d'une polymérisation radicalaire, elle peut donc être amorcée par un initiateur de radicaux libres.

Les initiateurs de radicaux libres adaptés sont connus de l'homme de l'art. Tout système générant des radicaux libres qui est efficace à la température de polymérisation peut être utilisé. Il est possible d'utiliser un initiateur de polymérisation soluble dans l'eau ou soluble dans l'huile.

Les systèmes générant des radicaux libres incluent par exemple :

- les peroxydes organiques, tels que le benzoyl peroxide, le lauroyl peroxyde et le dicumyl peroxide,
- les persulfates inorganiques tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- l'azobis-(isobutyro nitrile) (AIBN),
- les paires redox telles que $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{ROH}/\text{Ce}^{4+}$ (où R représente un groupe organique tel que un groupe alkyl en C1-C6, ou aryle en C5-C8) ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$.

Il est employé en quantité comprise entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 90°C.

- 5 La température de polymérisation préférée dépend du choix de l'amorceur.

La taille des particules de copolymère greffé qui se forme dans l'émulsion est comprise entre 60nm et 300nm, c'est-à-dire une taille de même ordre de grandeur que le diamètre moyen des gouttelettes de monomères de la mini-émulsion de l'étape 4.

- 10 Il n'y a pas de changement substantiel dans la taille des particules de copolymère greffé.

On obtient ainsi un copolymère greffé constitué de petites particules dont le diamètre moyen est compris entre 60nm et 300nm.

En général la polymérisation est effectuée dans un réacteur dans lequel on a mis au préalable :

- 15 - de l'eau,
 - un tensioactif choisi dans la liste des tensioactifs mis en oeuvre pour la réalisation de l'émulsion dans l'étape 3 du procédé de préparation ci-dessus, et
 - un amorceur.

- 20 On chauffe ce mélange à la température de polymérisation, et on ajoute la mini-émulsion préparée dans l'étape 4 en continu, de façon à mieux contrôler l'exothermie de la polymérisation.

- 25 On peut utiliser en outre un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan ou le tertiododécylmercaptan, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la longueur des chaînes moléculaires. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

L'invention a également pour objet le copolymère greffé susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

- 30 On peut utiliser la dispersion aqueuse de copolymère greffé telle quelle, ou bien la sécher afin d'obtenir une poudre.

Suivant les utilisations du copolymère greffé on mettra en oeuvre des procédés de séchage adaptés.

- 35 Ainsi, s'il s'agit d'une utilisation du copolymère greffé comme liant dans une composition de revêtement telle qu'une composition de peinture il est possible de mettre en oeuvre les procédés de séchage habituellement utilisés pour réaliser des peintures poudres.

Les peintures en poudre peuvent être décrites comme des “peintures solides” que l’on peut faire fondre afin de former un feuil continu sur le support (souvent du métal, mais le bois, certains bois de substitution, la céramique, le verre et certaines matières plastiques peuvent aussi être peints). Les poudres peuvent être “thermoplastiques” ou

5 “thermodurcissables”.

Les poudres thermodurcissables réticulent et polymérisent à la chaleur, alors que les poudres thermoplastiques demeurent sensibles à la chaleur. C’est pour cette raison que le terme de “peintures en poudre” employé dans l’industrie se réfère généralement aux peintures en poudre thermodurcissables.

10 Ces peintures sont facilement appliquées au pistolet par procédé électrostatique ou tribostatique sur le support : à mesure que l’épaisseur augmente, la peinture “s’autolimité” de façon à produire une épaisseur de feuil relativement homogène. L’objet peint à la poudre est alors séché au four. La poudre fond et forme un feuil continu, avant de réagir chimiquement et devenir un revêtement solide et inerte. Elles présentent un

15 certain nombre d’avantages par rapport aux peintures liquides traditionnelles, notamment en ce qui concerne l’environnement étant donné qu’elles sont 100% solides, elles ne contiennent quasiment pas de composés organiques volatils. Les émissions dans l’environnement sont négligeables.

Le procédé de fabrication des peintures poudres ainsi que leur mode d’application est

20 décrit dans les paragraphes suivants :

1) Pré mélange

Après un pesage précis, toute la matière première sèche (polymère, pigment, additifs) est mélangée dans un grand mixeur afin d’obtenir un mélange aussi homogène que possible. D’une certaine manière, la procédure ressemble au mélange de la peinture

25 liquide, à la différence que la teinte, ainsi que toutes les autres propriétés de la poudre finie sont fixées à ce moment-là. Le mélange doit donc être parfait.

2) Extrusion

Le pré mélange est alors passé dans une extrudeuse comportant un tube chauffé dans lequel (en général) deux vis pivotent. Le mélange de chaleur et de friction, provoquée

30 par le cisaillement des vis, fait fondre la résine et mélange en profondeur tous les autres ingrédients (principalement, les pigments et les matières de charge), en les dispersant dans la résine fondue. Les ingrédients ne restent qu’environ 15 secondes dans la zone d’extrusion. Il est donc indispensable d’avoir un pré mélange homogène pour obtenir une peinture en poudre homogène.

35 Le mélange sort de l’extrudeuse sous forme de liquide chaud (c. 130°C) extrêmement visqueux. Étant donné que la résine est thermodurcissable, il est impératif de refroidir le mélange le plus vite possible afin d’éviter toute réaction de durcissement. Le produit

extrudé passe immédiatement dans un système de rouleaux pinceurs refroidis par eau qui l'aplatit jusqu'à obtention d'un fin ruban (environ 2mm d'épaisseur et 1m de largeur) de surface large. Le ruban est encore un peu chaud à ce moment-là (environ 70-80°C), mais sa température est réduite à température ambiante lors de son passage sur un

5 convoyeur métallique refroidi également par eau.

Au bout du convoyeur, le ruban est à température ambiante et cassant, prêt à être granulé dans des conteneurs de stockage

3) Broyage

Le "copeau" granulé est alors acheminé vers un broyeur. Ce dernier comporte un rotor
10 doté de broches pivotant à environ 6000 tours/mln à l'intérieur d'une chambre à parois dentelée. Les copeaux sont projetés violemment contre les broches, la paroi et les autres copeaux jusqu'à transformation en une poudre fine.

4) Application de la poudre

Il existe deux principaux types de pistolet électrostatique : le pistolet à décharge corona
15 et les pistolets tribostatiques.

L'invention a également pour objet la poudre de copolymère greffé susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation de peinture-poudre.

De la même façon, s'il s'agit d'une utilisation du copolymère greffé comme liant dans une composition de liant minéral tel qu'un mortier il est possible de mettre en œuvre les
20 procédés de séchage habituellement utilisés pour réaliser des poudres de polymère redispersables.

La poudre redispersable est préparée de préférence par séchage par pulvérisation de la dispersion aqueuse de copolymère greffé éventuellement sous azote pour éviter une oxydation des double-liaisons du copolymère greffé. Ce séchage est effectué dans des
25 systèmes de séchage par pulvérisation conventionnels, en utilisant l'atomisation au moyen de buses liquides simples, doubles ou multiples ou d'un disque rotatif. La température de décharge choisie est généralement dans l'intervalle de 50 à 100°C, de préférence de 60 à 90°C, suivant le système, la température de transition vitreuse du copolymère greffé, et le degré de séchage souhaité.

30 Afin d'augmenter la stabilité de conservation et l'aptitude à l'écoulement de la poudre de copolymère greffé redispersable, il est préférable d'introduire un agent anti-mottant dans la colonne de pulvérisation conjointement avec la dispersion aqueuse de copolymère greffé, ce qui résulte en un dépôt préférable de l'agent anti-mottant sur les particules de la dispersion.

35 Les agents anti-mottant préférés sont des silicates d'aluminium, des carbonates de calcium ou de magnésium, ou des mélanges de ceux-ci, des silices, de l'alumine hydratée, de la bentonite, du talc, ou des mélanges de dolomite et de talc, ou de calcite

et de talc, du kaolin, du sulfate de baryum, de l'oxyde de titane, ou du sulfoaluminate de calcium (blanc satin).

La taille de particules des agents anti-mottant est de préférence dans l'intervalle de 0,001 à 0,5 mm.

- 5 On peut également introduire avant séchage un agent de redispersion conventionnel tel que par exemple de l'alcool polyvinylique, de la N-vinylpyrrolidone, des condensats formaldéhyde/acide naphthalènesulfonique, des condensats formaldéhyde/acide phénylsulfonique, ou des homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique.

- 10 L'invention a également pour objet la poudre de copolymère greffé redispersable susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

Dans la plupart des cas, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont totalement redispersables dans l'eau à température ambiante par simple agitation. Par totalement redispersable, on entend une composition pulvérulente conforme à l'invention qui, après

- 15 addition d'une quantité adaptée d'eau, permet d'obtenir un copolymère greffé reconstitué dont la granulométrie des particules est sensiblement identique à la granulométrie des particules de copolymère greffé présentes dans l'émulsion de départ avant séchage.

Suite à cette redispersion, la taille des particules du copolymère greffé reconstitué obtenu est mesurée par granulométrie laser. Plus la granulométrie du copolymère greffé reconstitué est proche de celle du copolymère greffé mis en œuvre dans la synthèse de la composition pulvérulente, meilleure est la redispersabilité.

L'invention concerne également le copolymère greffé reconstitué obtenu par redispersion dans l'eau d'une composition pulvérulente telle que définie précédemment.

- 25 Enfin, l'invention concerne l'utilisation des copolymère greffés de l'invention comme liant dans les compositions de revêtement, et en particulier dans des compositions de peinture décorative ou industrielle, ou bien comme liant dans les compositions d'adhésifs, ou bien encore comme liant dans les compositions de liant minéraux tels que des mortiers.

- 30 Les compositions de liants à base de copolymère greffé de l'invention présentent une tenue aux solvants et une tenue mécanique qui sont améliorées.

S'il s'agit de liants utilisés dans des compositions de revêtement, cette meilleure tenue aux solvants et cette meilleure tenue mécanique vont augmenter ainsi leur durée de vie ou la durée de leur présence sur le substrat qu'elles protègent. Leur tenue au

- 35 vieillissement peut être aussi augmentée. Leur résistance à des variations dimensionnelles du support peut également être augmentées.

- Dans la présente description le terme « peinture » est employé au sens large pour désigner tout revêtement de nature polymérique déposé sur un substrat et pouvant avoir notamment une fonction de protection de celui-ci, et plus particulièrement pour désigner les peintures aqueuses à proprement parler, les vernis et les lasures. Les termes
- 5 « lasure » et « vernis » ont le sens habituel dans le domaine technique concerné ici. On précisera pour la lasure qu'il s'agit généralement d'une formulation ou composition transparente ou semi transparente appliquée sur le bois ou sur le substrat et destinée à le protéger et dont la teneur en extrait sec peut être de l'ordre de 10% en poids ou de l'ordre de 40 à 50% en poids selon qu'il s'agit d'une lasure primaire ou de finition. Pour
- 10 le vernis il s'agit d'une formulation ou d'une composition plus concentrée que la lasure. L'invention s'applique d'une manière générale à tout type de peintures aqueuses, notamment à tout type de lasures ou de vernis, utilisées sur tout substrat. Ce substrat peut être notamment le bois ou les métaux, ou un substrat minéral non recouvert de peinture ou un substrat recouvert d'un primaire ou d'une ancienne
- 15 couche de peinture devant être rénové. Dans le cas où le substrat est un métal l'invention peut s'appliquer aux peintures pour automobiles. Lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une composition de revêtement la quantité de copolymère greffé présente dans une
- 20 composition de revêtement est comprise entre 10 à 95% en fraction volumique. De préférence lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une composition de revêtement la quantité de copolymère greffé présente dans une composition de revêtement est comprise entre 20 à 85% en fraction volumique. Lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une
- 25 composition de liant minéral la quantité de copolymère greffé présente dans une composition de liant minéral est comprise entre 0,5 à 30% en fraction massique. De préférence lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une composition de liant minéral la quantité de copolymère greffé présente dans une composition de liant minéral est comprise entre 1 à 10% en fraction massique.
- 30 Par liant minéral on entend les liants aériens ou les liants hydrauliques. Parmi les liants aériens on peut citer les plâtres. Parmi les liants hydrauliques on peut citer les ciments qui peuvent être de type Portland, alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les pouzzolanes.
- 35 De préférence les liants hydrauliques sont des ciments. Les liants minéraux ont la propriété de cristalliser en présence d'eau, et donc de "faire prise". Ils font avec l'eau une pâte durcissant progressivement, même à l'abri de l'air et

notamment sous l'eau. Mélangés à du sable et des gravillons, et selon leur nature, ils peuvent faire des bétons, des mortiers, ou des graves routières.

Lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une composition d'adhésif la quantité de copolymère greffé présente dans une composition

5 d'adhésif est comprise entre 70 à 100% en fraction volumique.

De préférence lorsque le copolymère greffé de l'invention est utilisé comme liant dans une composition d'adhésif la quantité de copolymère greffé présente dans une composition d'adhésif est comprise entre 80 à 100% en fraction volumique.

L'invention s'applique aussi aux vernis utilisés en cosmétique.

10 Selon l'application visée et le niveau de performances souhaitées, il peut être judicieux d'utiliser les copolymères greffés de l'invention dans des compositions comprenant un agent siccatif. C'est le cas pour des compositions de revêtement ou des compositions d'adhésifs.

L'agent siccatif est un catalyseur favorisant l'oxydation des doubles liaisons
15 correspondant aux insaturations de l'acide gras. L'emploi d'un agent siccatif permet d'accélérer la réticulation du liant et d'atteindre plus rapidement un bon niveau de résistance mécanique et de résistance aux solvants.

Toutefois, le copolymère greffé selon l'invention permet d'atteindre de bonnes caractéristiques mécaniques et de résistance aux solvants sans ajout d'agent siccatif.

20 Cette mise en œuvre peut être intéressante dans le cas où l'utilisateur veut s'affranchir de la présence de métaux lourds (sels de cobalt par exemple) pour satisfaire à des exigences de respect de l'environnement.

Le séchage de la composition de revêtement, peinture ou vernis, comprenant le copolymère greffé de l'invention après son application sur un support peut être effectué
25 à température ambiante. Ce séchage peut également être effectué à haute température si les conditions d'application le permettent, c'est-à-dire entre 30°C et 300°C, et de préférence entre 30°C et 100°C, ce qui a pour conséquence d'augmenter encore le niveau de réticulation.

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES**Exemple A – Préparation des copolymères greffés par des acides gras insaturés et préparation des exemples comparatifs****Exemple 1 selon l'invention - Synthèse d'un hybride méthacrylate d'un acide gras polyinsaturé/acrylique (03BBT021)**

5

a) Synthèse d'un méthacrylate d'acide gras polyinsaturé

1657,8g d'acide gras de Tall oil, 839,2g de méthacrylate de glycidyle, 2,5g de bromure de triphenylmethyl phosphonium et 0,5g de 1,4-dihydroxybenzene sont chargés ensemble dans un ballon à fond rond équipé d'un condensateur à reflux, d'un agitateur et d'un moyen de chauffage. Le mélange est agité et on effectue un bullage d'air. Le mélange est chauffé à une température de 140°C. On maintient cette température pendant 2 heures jusqu'à ce que tous les acides gras soient consommés. Ce mélange est refroidi à température ambiante et on ajoute 0,25g de 1,4-dihydroxybenzene. Le produit est stocké à température ambiante.

10

15

b) Synthèse de l'hybride - méthacrylate d'un acide gras polyinsaturé/acrylique

Le méthacrylate d'acide gras polyinsaturé de l'étape a) est mis en solution dans un mélange de styrène (302 g), acrylate de butyle (226 g) et l'acide acrylique (8 g).

20

Cette solution est dispersée dans une solution aqueuse de l'eau (377 g), laurylsulphate de sodium (8 g, SLS tensioactif), Disponil FES 32 IS (2.44 g, tensioactif éthoxylé commercialisé par Cognis), Sipomer WAM II (11 g commercialisé par Rhodia) et du persulfate de sodium (1.5 g).

25

La dispersion est homogénéisée en utilisant un homogénéisateur Ultra-Turrax (Janke & Kunkel) afin d'obtenir une pré émulsion ayant des gouttelettes de diamètre moyen de 10µm.

La pré émulsion obtenue est soumise à un fort cisaillement (ultrasons, Vibracell Sonificator 6000 W Bioblock Scientific (sortie 30%) afin d'obtenir une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen de 190nm.

30

Un réacteur de polymérisation équipé d'une pale d'agitation (ancree) et réfrigérant est thermostaté à 80°C. Une solution de l'eau (300 g), SLS (4.4 g), Disponil FES 32IS (0.78 g) et du persulfate de sodium (1.5 g) est introduite dans le réacteur et quand la température de cette solution est stabilisée à 80°C, la mini-émulsion est introduite sur 4 heures.

35

A la fin de l'introduction, la température est maintenue à 80°C pendant une heure. Le latex obtenu est refroidi et dilué avec de l'eau.

Ce latex présente les caractéristiques suivantes : extrait sec, 43.5%, pH 1.8, diamètre moyen 170nm.

Exemple comparatif 1 :

Un latex styrène-acrylique de température minimale de formation de film à 16°C produit
5 par la société Rhodia sous le nom de Rhodopas DS913.

Exemple comparatif 2 :

Une émulsion de résines alkydes produit par la société DSM sous le nom d'Uradil
AZ562 Z50 additivé avec 0.5% de Nuodex Web-Co 8, agent siccatif produit par la
société Elementis.

10 **Exemple comparatif 3 :**

Un mélange d'émulsion de résine alkyde et de latex styrène-acrylique effectué de façon
à avoir les mêmes proportions massiques en alkydes et latex que les deux liants
hybrides de l'invention. La composition chimique de l'émulsion d'alkyde et de latex est
comparable à la composition chimique des liants de l'invention.

15 **Exemple comparatif 4(03BBT024)**

L'étape b) de l'exemple 1 selon l'invention a été réalisée mais en substituant le
méthacrylate de l'acide gras préparé à l'étape a) de l'exemple 1 par une résine
alkyde Z 474 commercialisé par DSM Resins.

Le rapport résine alkyde/copolymère acrylique est de 40%/60% en poids. A ce rapport,
20 le produit final contient toujours 15% d'acide gras, ce qui représente pour comparaison
une teneur en acide identique à celle de l'exemple 1 selon l'invention ainsi qu'un ratio
monomères acryliques et styrène identique à celui de l'exemple 1 selon l'invention.

Exemple B - description des tests utilisés

Nous allons tout d'abord décrire les différents tests qui ont été utilisés puis présenter les
25 résultats obtenus pour les exemples de l'invention et les exemples comparatifs.

I- Test de frottement « Rub-test » à la méthyléthylcétone

1. principe

Ce test consiste à soumettre le feuil de peinture ou de vernis aux frottements répétés
d'un coton imbibé de méthyléthylcétone (MEK) et examiner la partie testée. Le résultat
30 de ce test étant relativement dépendant de l'opérateur, il est recommandé de tester en
parallèle un produit de référence ou de considérer ce test comme une méthode
comparative.

2. références bibliographiques

Le présent mode opératoire s'inspire de la norme ASTM D4752 de 1987.

35 **3. matériels et produits**

Le test est effectué sur support aluminium AL36 (aluminium chromaté) du fournisseur Q-PANEL. Il utilise également du coton hydrophile et de la méthyléthylcétone (pas de spécification spéciale).

4. mode opératoire

- 5 Le support est un feuil de liant appliqué à 150 microns humide sur une plaque métallique.
- On imbibe le coton de méthyléthylcétone.
- On frotte le feuil à tester avec ce coton avec une pression d'environ 2 kg en lui faisant faire des allers-retours.
- 10 On arrête le test lorsque le coton se met à coller au feuil ou après 20 doubles rubs s'il ne se passe rien.
- On examine la surface.
- On remet de la méthyléthylcétone sur le coton si celui-ci semble sec et on recommence.
- On arrête le test lorsque le support apparaît. S'il n'apparaît pas, on va au maximum jusqu'à 200 doubles rubs.
- 15 NB : Un « double rub » est un frottement aller-retour effectué sur la plaque.

II- Test de résistance chimique : « test à la goutte »

1. principe

- Le feuil de liant est soumis au contact d'une goutte de produit chimique pendant une
- 20 durée de 30 min. Après cette exposition, l'état du feuil est évalué. Il est recommandé de placer un produit de référence parmi ceux testés afin d'utiliser ce test comme une méthode comparative.

2. matériels et produits

- Le liant à tester est appliqué à 150 microns humide sur une plaque métallique de type
- 25 aluminium chromaté (réf. AL36 chez le fournisseur Q-PANEL)

Les agents chimiques suivants sont utilisés :

- acide sulfurique à environ 10% (en poids),
- acide acétique à environ 25% (en poids),
- ammoniacque à environ 20% (en poids),
- 30 - éthanol 96°,
- xylène,
- méthyléthylcétone.

3. mode opératoire

- Une goutte du réactif est déposée sur le liant. L'ensemble est recouvert d'un verre de
- 35 montre ou d'un bouchon en plastique. Au bout de 30 min, le réactif est éliminé du feuil en essuyant à l'aide d'un papier absorbant.

4. expressions des résultats

L'état du feuil de liant est évalué en donnant une note de 0 à 5 selon la cotation suivante :

- 5 0 : Le film n'est pas attaqué, le réactif ne laisse aucune trace.
 1 : On observe une marque correspondant au pourtour de la goutte. La partie intérieure est identique au reste du film en aspect et au toucher.
 2 : On observe une perte de brillance, ou que le film est happant (très ramolli), ou une coloration.
- 10 3 : Le film cumule 2 ou 3 des défauts de la note 2.
 4 : Le film est plissé ou poisseux sans vraiment de cohésion. On peut aussi observer un bourrelet à la périphérie de la goutte.
 5 : Le film a été complètement détruit, le support est à nu.

III- Dureté Persoz

15 1. Principe

L'essai consiste à mesurer le temps d'amortissement d'un pendule reposant, par l'intermédiaire de deux billes d'acier, sur le feuil à étudier.

2. Références bibliographiques

- 20 Le présent mode opératoire a été rédigé en s'inspirant de la norme NFT 30-016 de décembre 1991.

3. Mode opératoire

On opère dans un local où l'atmosphère est maintenue à une température de $(23 \pm 3^\circ\text{C})$ et l'humidité relative à $(55 \pm 10\%)$.

- 25 On fixe l'éprouvette sur la plateforme. On vérifie l'horizontalité de l'appareil à l'aide du niveau à bulle.

On s'assure du bon état des billes, éventuellement à l'aide d'une loupe. Si besoin est, on effectue un dégraissage puis on pose le pendule sur le feuil à étudier.

- 30 On vérifie que le miroir ou la cellule photoélectrique est parallèle au plan de déplacement du pendule et que le zéro du miroir ou de la cellule et la position au repos du pendule coïncident. On procède à un réglage si nécessaire. On écarte le pendule jusqu'à la graduation 12° , on le lâche et on déclenche simultanément le chronomètre.

On arrête le chronomètre lorsque l'amplitude atteint 4° . Dans le cas d'appareils avec système de comptage automatique, ces opérations s'effectuent automatiquement mais il faut tenir compte du type d'appareil.

- 35 Pour éviter une erreur de parallaxe, l'œil de l'expérimentateur doit être placé de manière à voir sa propre image derrière la graduation 0° .

4. Expression des résultats

Le résultat de dureté est le nombre de seconde obtenu en calculant la moyenne de 2 déterminations successives effectuées en 2 endroits différents de la même éprouvette.

5 **IV- Mesure d'élongation sur composite libres**

1. Principe

L'essai consiste à étirer jusqu'à la rupture des éprouvettes de dimensions normalisées sur une machine d'essai de traction capable d'assurer une vitesse de déplacement constante de la mâchoire ou du galet mobile.

10 **2. Référence bibliographique**

Le présent mode opératoire a été établi d'après la norme P2 507c.

3. appareillage nécessaire

On utilise une machine de traction :

- pouvant maintenir une vitesse constante de la mâchoire mobile ou du galet mobile, à plus ou moins 10% de la valeur réelle,
- munie de mâchoires assurant sur les têtes d'éprouvettes pendant toute la durée de l'essai, un serrage pour empêcher le glissement sans exercer des contraintes localisées pouvant entraîner la déchirure ou la rupture des extrémités de l'échantillon.

20 **4. préparation des éprouvettes haltères**

4.1 Dimensions

Les éprouvettes utilisées pour ce type d'essai sont découpées à partir d'un emporte-pièce type H3, de longueur totale 50 mm.

Les épaisseurs sont généralement comprises entre 0,5 et 1 mm.

25 **4.2 Découpage**

On place le film à découper avec ou sans papier siliconé sur une plaque de surface plane, dont la matière soit suffisamment souple pour ne pas endommager l'emporte-pièce.

Le découpage des éprouvettes est effectué en une seule fois, au moyen du matériel approprié.

On examine chaque éprouvette et on rejette celles qui présentent des défauts ou des amorces de rupture visibles à l'oeil nu.

4.3 Mesure des dimensions

L'épaisseur est mesurée en trois points différents répartis sur la partie centrale de l'éprouvette.

On prend la moyenne des trois mesures.

La largeur de l'éprouvette est considérée comme étant celle de la largeur entre tranchants de la partie centrale de l'emporte-pièce.

5. mode opératoire

5.1 Conditionnement des éprouvettes

- 5 L'essai est effectué dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $55\% \pm 5\%$ d'humidité relative.

5.2 Technique d'essai

On place l'éprouvette en évitant au maximum les contacts avec la partie centrale, dans le dispositif d'attache dont l'écartement initial est connu et pré réglé.

- 10 On met en marche la machine de traction à la vitesse de 50mm/min jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

V- Résistance à la rayure Taber

1. Principe

- 15 L'essai consiste à mesurer la charge minimale nécessaire à l'apparition d'une rayure régulière sur une éprouvette en rotation. Un bras muni d'un poids permet de faire varier la charge appliquée sur l'outil de rayure (une pointe en diamant), sur le feuillet à étudier.

2. Références bibliographiques

Le présent mode opératoire a été rédigé en s'inspirant de la norme EN 438 et ISO 4585-2.

20 3. L'appareillage

L'appareil de mesure de la résistance à la rayure Taber est référencé sous le modèle 203.

4. Epreuves

- 25 Les mesures sont effectuées sur les liants appliquées sur plaques en verre à une épaisseur de 150 microns humide.

Avant l'essai, on laisse séjourner les éprouvettes pendant au moins 12 h dans un local où la température est de $(23 \pm 3^{\circ}\text{C})$ et l'humidité relative de $(55 \pm 10\%)$.

5. Mode opératoire

- 30 On opère dans un local où l'atmosphère est maintenue à une température de $(23 \pm 3^{\circ}\text{C})$ et l'humidité relative à $(55 \pm 10\%)$.

On fixe l'éprouvette sur la plate-forme servant à faire tourner l'éprouvette. On vérifie l'horizontalité de l'appareil à l'aide du niveau à bulle.

On applique sur le feuillet de vernis le bras oscillant muni d'une pointe diamant, la poids étant réglé de façon à avoir la pression la plus faible.

- 35 On effectue une rotation de l'éprouvette.

On vérifie la présence ou non de rayure.

En cas d'absence de rayure, on augmente la pression du bras oscillant en réglant le poids.

On recommence la mesure jusqu'à l'apparition d'une rayure régulière et continue.

On note la pression appliquée.

5 **6. Expression des résultats**

Le résultat de résistance à la rayure est la pression en grammes minimale pour l'apparition d'une rayure continue et régulière obtenue en calculant la moyenne de 2 déterminations successives effectuées en 2 endroits différents de la même éprouvette.

10 **Exemples C – résultats obtenus avec les exemples de l'invention et les exemples comparatifs**

EXEMPLE C-1

Cet exemple concerne l'évaluation des deux liants de l'invention séchés à l'état pur à 23°C et 55% d'humidité relative pendant un mois. Le tableau n°1 résume les produits

15 testés ainsi que leur comparatif

Tableau 1

Additif	Nomenclature
Exemple comparatif 3	Mélange latex alkyde
Exemple comparatif 4	03BBT024
Exemple 1 selon l'invention	03BBT021

Les essais de rub-test sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Additif	Rub-test (nombre de cycles)
Exemple comparatif 3	15
Exemple comparatif 4	12
Exemple 1 selon l'invention	42

20 On constate à partir du tableau 2 que les liants de l'invention ont une meilleure réticulation que le mélange de liant (exemple comparatif 3) ainsi que le liant (exemple comparatif 4).

Les résultats de tenue chimique sont donnés dans le tableau 3 qui suit.

Tableau 3

Additif	Acide sulfurique (10%)	Acide acétique (25%)	Ammoniaque (20%)	Méthyléthyl cétone	Xylène	Ethanol (96°)
Exemple Comparatif 3	0	2	2	3	4	3
Exemple Comparatif 4	3	3	3	5	5	2
Exemple 1 selon l'invention	0	0	1	1	4	2

On note une amélioration globale de la tenue chimique des exemples selon l'invention par rapport à l'exemple comparatif 4 et au mélange de liant (exemple comparatif 3).

- 5 Les résultats de dureté Persoz sont donnés dans le tableau 4 qui suit.

Tableau 4

Additif	Dureté (secondes)
Comparatif 3	77
Comparatif 4	15
Ex 1 selon l'invention	104

Le tableau 5 ci-dessous récapitule les résultats de d'élongation sur composite libres.

Tableau 5

Additif	% allongement à la rupture	Contrainte maximum (MPa)
Exemple Comparatif 3	740	1.1
Exemple Comparatif 4	450	0.6
Exemple 1 selon l'invention	439	8.15

- 10 Le copolymère selon l'invention a des caractéristiques mécaniques améliorées qui se caractérisent par :
- une plus grande dureté ;
 - une augmentation de la contrainte maximum tout en maintenant un niveau de déformation important ;
- 15 - une plus grande résistance à la rayure.

Le tableau 6 ci-dessous récapitule les résultats de résistance à la rayure Taber. On note la pression en grammes nécessaires à la formation d'une rayure.

Tableau 6

Additif	pression (grammes)
Comparatif 3	10
Comparatif 4	10
Ex 1 selon l'invention	20

EXEMPLE C-2

Cet exemple concerne l'évaluation du liant de l'exemple 1 de l'invention séché de telle sorte à former un film de liant pur dans des conditions optimales en terme de réticulation : on a donc ajouté un siccatif et on a séché à haute température.

Le tableau n°7 indique les produits testés exemples selon l'invention ou exemples comparatifs ainsi que la durée et la température de séchage pour chacun des produits.

Tableau 7

Additif	Description
Comparatif 1	Latex Rhodopas DS913 séché 4 heures à 60°C
Comparatif 2	Emulsion alkyde Uradil AZ562Z50 siccative (0.5% Nuodex Web Co8) séché 4 heures à 60°C
Comparatif 3	Mélange latex alkyde siccative (0.5% Nuodex Web Co8) séché 4 heures à 60°C
Comparatif 4	03BBT024 siccative (0.5% Nuodex Web Co8) séché 4 heures à 60°C
Exemple 1 selon l'invention	03BBT021 siccative (0.5% Nuodex Web Co8) séché 4 heures à 60°C

Les essais de rub-test sont donnés dans le tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8

Additif	Rub-test (nombre de cycles)
Comparatif 1	67
Comparatif 2	17
Comparatif 3	139
Comparatif 4	114
Ex 1 selon l'invention	> 200

On constate à partir du tableau 8 que les liants de l'invention (exemples 1 et 2) ont une meilleure réticulation que le mélange de liant (exemple comparatif 3) ainsi que le liant de l'exemple comparatif 4.

Les résultats de tenue chimique sont donnés dans le tableau 9 qui suit.

Tableau 9

Additif	Acide sulfurique (10%)	Acide acétique (25%)	Ammoniaque (20%)	Méthyléthyl cétone	Xylene	Ethanol (96°)
Exemple Comparatif 1	0	0	0	4	4	3
Exemple Comparatif 2	0	2	1	5	4	2
Exemple Comparatif 3	0	2	1	3	2	2
Exemple Comparatif 4	2	3	3	5	4	2
Exemple 1 selon l'invention	0	0	1	1	1	1

On note une amélioration globale de la tenue chimique pour le liant de l'invention.

Les résultats de dureté Persoz sont donnés dans le tableau 10 qui suit.

5

Tableau 10

Additif	Dureté (secondes)
Comparatif 1	154
Comparatif 2	43
Comparatif 3	110
Comparatif 4	41
Ex 1 selon l'invention	155

Le tableau 11 ci-dessous récapitule les résultats de d'élongation sur composite libres.

Tableau 11

Additif	% allongement à la rupture	Contrainte maximum (MPa)
Comparatif 1	360	11
Comparatif 2	80	0.6
Comparatif 3	390	8.8
Comparatif 4	310	5.4
Exemple 1 selon l'invention	320	16.3

- 10 Le tableau 12 ci-dessous récapitule les résultats de résistance à la rayure Taber. On note la pression en grammes nécessaire à la formation d'une rayure.

Tableau 12

Additif	pression (grammes)
Comparatif 1	10
Comparatif 2	10
Comparatif 3	10
Comparatif 4	10
Ex 1 selon l'invention	30

Le copolymère greffé de l'exemple 1 de l'invention présente des caractéristiques mécaniques encore améliorées par une réticulation plus poussée (ajout de siccatif) qui

5 se caractérisent par :

- une plus grande dureté ;
- une augmentation de la contrainte maximum tout en maintenant un niveau de déformation important ;
- une plus grande résistance à la rayure.

Revendications

- 5 1. Procédé pour greffer un copolymère par un acide gras polyinsaturé comprenant les étapes suivantes :
 - 1) On prépare un monomère modifié (A) en faisant réagir au moins un ester glycidique d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un acide gras d'huile siccative ou semi-siccative,
 - 10 2) on dissout ce monomère modifié (A) obtenue à la première étape dans au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé (B),
 - 3) la solution monomère modifié (A)/monomère monoéthyléniquement insaturé (B) obtenue à l'étape 2 est alors pré-émulsionnée par ajout d'un tensioactif et de l'eau sous agitation, de telle façon qu'on obtienne une émulsion avec une phase continue
 - 15 eau, c'est-à-dire une émulsion huile dans eau,
 - 4) on soumet l'émulsion obtenue à l'étape 3 à un fort cisaillement afin d'obtenir une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen compris entre 10nm à 1000nm,
 - 5) on polymérise la mini-émulsion obtenue à l'étape 4 par ajout d'un amorceur.
 - 20
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape 1, on fait réagir une mole d'acide gras avec de 0,8 à 1,2 moles de glycidile ester d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.
- 25 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide gras d'huiles siccatives ou semi-siccatives a un nombre d'atome de carbone compris entre 4 à 26 atomes de carbone.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce
- 30 que l'acide gras est choisi parmi l'acide gras d'huile de carthame, l'acide gras d'huile de lin, l'acide gras d'huile de soja, l'acide gras d'huile de sésame, l'acide gras d'huile de pavot, l'acide gras d'huile de périlla, l'acide gras d'huile de chénevis, l'acide gras d'huile de pépins de raisin, l'acide gras d'huile de maïs, l'acide gras de tall oil, l'acide gras d'huile de tournesol, l'acide gras d'huile de graines de coton, l'acide gras d'huile de
- 35 baleine, l'acide gras d'huile d'hévéa, l'acide gras d'huile de canne à sucre, ou leur mélange.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi parmi l'acide gras d'huile de carthame, l'acide gras d'huile de lin, l'acide gras d'huile de soja, l'acide gras d'huile de périlla, l'acide gras d'huile de chénevis, l'acide gras de tall oil, l'acide gras d'huile de tournesol, ou leur mélange.
- 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide gras comprend une partie d'acides gras insaturés ayant des doubles liaisons conjuguées comme une partie de l'acide gras d'huile siccative et de l'acide gras d'huile semi-siccative.
- 10
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide gras insaturés ayant des doubles liaisons conjuguées est choisi parmi l'acide gras d'huile de Canton, l'acide gras d'huile d'oiticica, l'acide gras d'huile de ricin déshydratée et l'acide gras d'Hidiène (dénomination commerciale d'acide gras à doubles liaisons conjuguées, produit par
- 15 Soken Kagaku Co, Ltd au Japon).
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la quantité d'acide gras à doubles liaisons conjuguées est inférieure à 30% en poids, par rapport à l'acide gras total.
- 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère modifié (A) est préparé dans l'étape 1 en faisant réagir les 2 constituants à une température comprise entre 40°C et 220°C, de préférence entre 60 et 100°C, pendant environ une demi-heure à 40 heures, de préférence entre 3 à
- 25 10 heures en l'absence ou en la présence d'un catalyseur de réaction tel que le bromure de tétraéthylammonium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) est choisi de telle manière que le
- 30 copolymère greffé obtenu a une température de transition vitreuse (TG) comprise entre -40°C et +100°C.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) est choisi parmi :
- 35 - les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;

- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ; ou
 - les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène, ces monomères pouvant
- 5 être utilisés seuls ou en mélanges avec d'autres monomères à insaturation éthylénique avec lesquels ils sont copolymérisables.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé (B) est choisi parmi les mélanges de monomères

10 vinylaromatiques et en particulier le styrène et d'acrylates ou méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les monomères

15 copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, sont choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" (néodécanoate de vinyle), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant

20 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les dioléfiniques particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide

25 (méth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les monomères

30 copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, sont choisis parmi :

- les monomères phosphatés, tels que l'acide vinylphosphonique, l'acide 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphonique (RN 80730-17-2), ou l'acide 2-(acryloyloxy)éthylphosphonique ; le 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphate de formule
- 35 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{OPO}_3\text{H}$, ou le 2-(acryloyloxy)éthylphosphate de formule $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{OPO}_3\text{H}$; ou l'ammonium sulfatoéthyl méthacrylate « SEM » vendu par la société Laporte, ou leur mélange ;

- le 1-méthacrylamido,2-imidazolidinone éthane, le glycidyl méthacrylate, le vinyltriéthoxysilane ou les monomères vinyliques porteurs de groupement cyclodextrine.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape 2 les proportions de monomères (A) qui sont dissous dans au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé (B) sont telles que la quantité de (A) est comprise entre 10% à 80% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B), et de préférence, la quantité de (A) est comprise entre 10% à 50% en poids de monomère modifié (A) par rapport au poids total de monomères (A)+(B).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la troisième étape la phase organique comprenant les monomères (A) et (B) constitue de 10% à 50% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la troisième étape l'agitation est effectuée de telle façon que la phase dispersée se trouve sous la forme de gouttelettes ayant un diamètre moyen compris entre 1 micron à 100 microns, et de préférence, le diamètre moyen des gouttelettes est compris entre 10 microns à 50 microns.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la troisième étape le tensioactif, utilisé est choisi parmi les tensioactifs anioniques classiques représentés notamment par les alkylsulfates, tel que le sodium lauryl sulfate, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates tels que le sodium dodécylbenzenesulfonate, les arylsulfates, les arylsulfonates, les alkyléthoxylés, les alkylaryléthoxylés, les alkyléthoxylés ou les alkylaryléthoxylés sulfatés ou phosphatés ou leurs sels, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non, ou les sels d'acide gras comme le stéarate de sodium.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la troisième étape la quantité de tensioactif utilisé est comprise entre 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la troisième étape le tensioactif utilisé est couplé avec un polymère

hydrosoluble non ionique, comme par exemple l'alcool polyvinylique ou la polyvinylpyrrolidone (PVP), ou avec un système stabilisant à base de polymères synthétiques anioniques, par exemple l'acide poly-(méth)acrylique, le poly(méth)acrylamide, les acides polyvinylsulfoniques, et des copolymères solubles
 5 dans l'eau de ceux-ci, ou des condensats tels que les mélamine-formaldéhydesulfonates, les naphthalène-formaldéhyde-sulfonates, des copolymères styrène/acide maléique, ou des copolymères éther vinylique-acide maléique.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce
 10 que à l'issue de cette quatrième étape, on obtient une mini-émulsion stable ayant des gouttelettes de diamètre moyen compris entre 60nm et 300nm.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la cinquième étape l'initiateur de radicaux libres est choisi parmi
 15 - les peroxydes organiques, tel que le benzoyl peroxide, lauroyl peroxyde et le dicumyl peroxide,
 - les persulfates inorganiques tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
 - l'azobis-(isobutyro nitrile) (AIBN), ou
 20 - les paires redox telles que $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{ROH}/\text{Ce}^{4+}$ (où R représente un groupe organique tel que un groupe alkyl en C1-C6, ou aryle en C5-C8) ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la cinquième étape l'initiateur de radicaux libres est utilisé dans une quantité
 25 comprise entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la cinquième étape la température de polymérisation est comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 90°C.

30

25. Copolymère greffé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

26. Copolymère greffé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque
 35 des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'il est sous forme de poudre.

27. Copolymère greffé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'il est sous forme de poudre redispersable.
- 5 28. Copolymère greffé reconstitué obtenu par redispersion dans l'eau d'une composition pulvérulente selon la revendication 27.
29. Utilisation du copolymère greffé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28 comme liant dans des compositions de revêtement, des compositions d'adhésifs ou des
- 10 compositions de liant minéral.
30. Composition de revêtement ou d'adhésif ou de liant minéral comprenant un copolymère greffé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28.
- 15 31. Composition de revêtement ou d'adhésif selon la revendication 30, caractérisée en ce que cette composition comprend en outre un agent siccatif.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 671020
FR 0510525

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	EP 1 598 373 A (KANSAI PAINT CO., LTD) 23 novembre 2005 (2005-11-23) * revendications; tableaux 1-3 *	1-31	C08F265/06 C08F2/22 C09D151/06 C09J151/06 C04B26/06
X	& WO 2004/074327 A (KANSAI PAINT CO LTD [JP]; KITAMURA TAKASHI [JP]; SAIKAWA KEIICHIRO [JP]) 2 septembre 2004 (2004-09-02) -----	1-31	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 093 (C-220), 27 avril 1984 (1984-04-27) & JP 59 008773 A (NIPPON PAINT KK), 18 janvier 1984 (1984-01-18) * abrégé *	25-27	
X	US 4 122 052 A (AIHARA ET AL) 24 octobre 1978 (1978-10-24) * exemple 1 *	25-27	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 230 (C-365), 9 août 1986 (1986-08-09) & JP 61 064329 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD), 2 avril 1986 (1986-04-02) * abrégé *	25-27	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 218 (C-301), 5 septembre 1985 (1985-09-05) & JP 60 081252 A (KANSAI PAINT KK), 9 mai 1985 (1985-05-09) * abrégé *	25-27	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
		C08F C09D	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 avril 2006		Wirth, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0510525 FA 671020**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-04-2006**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1598373	A	23-11-2005	WO 2004074327 A1	02-09-2004
WO 2004074327	A	02-09-2004	EP 1598373 A1	23-11-2005
JP 59008773	A	18-01-1984	JP 1681802 C	31-07-1992
			JP 3046507 B	16-07-1991
US 4122052	A	24-10-1978	AUCUN	
JP 61064329	A	02-04-1986	AUCUN	
JP 60081252	A	09-05-1985	JP 1752916 C	23-04-1993
			JP 4041194 B	07-07-1992