

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **3 013 353**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **13 61219**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 J 3/07 (2013.01), C 08 L 33/00, 25/04, C 09 D 133/04**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑫2 **Date de dépôt** : 15.11.13.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 22.05.15 Bulletin 15/21.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : BETREMIEUX ISABELLE, BOONE ALAIN et LOZE JEAN-YVES.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 **DISPERSION AQUEUSE DE POLYMERE A BASE DE PARTICULES MULTI-STRUCTUREES POUR REVETEMENTS AQUEUX MURAUX RESISTANT A LA SALISSURE ET A L'ABRASION HUMIDE.**

⑤7 L'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère à base de particules de polymère structurées, lesdites particules comprenant une phase polymère coeur, à base d'un polymère P1 avec Tg1 allant de 60 à 120°C, une deuxième phase polymère enveloppant ledit coeur, à base d'un polymère P2 de Tg2 allant de -60 à 40°C et une troisième phase polymère externe (ou écorce) à base d'un polymère P3, de Tg3 allant de Tg2 -5°C à Tg2 +5°C et ayant une Mn ne dépassant pas à 150000, avec les taux en poids desdits polymères P1, P2 et P3 étant par rapport au poids total de polymère (P1 + P2 + P3): P1 de 5 à 60%, P2 de 40 à 85%, P3 de 5 à 25% avec la somme desdits taux en poids étant de 100%.

L'invention concerne également un procédé de préparation et l'utilisation de la dispersion de l'invention en tant que liant dans des compositions de revêtements aqueux, de protection et/ou décoratifs. Les dispersions de l'invention permettent une parfaite formation du film lors de la coalescence avec un film homogène du fait de la structure contrôlée des particules formées et de leur parfaite reproductibilité et prédictibilité de la TM F. Cet excellent contrôle permet en conséquence des performances excellentes, en particulier en termes de résistance à la salissure, lorsque les disper-

sions de l'invention non réticulables sont formulées dans des revêtements muraux extérieurs de CPV moyenne ou basse et une très bonne résistance à l'abrasion humide, en particulier, dans le cas des peintures de haute CPV.

FR 3 013 353 - A1



La présente invention concerne des dispersions aqueuses de polymère avec des particules multi-structurées de structure et de composition spécifique pour revêtements aqueux muraux résistant à la fois à la salissure et à l'abrasion humide.

Les dispersions de l'invention permettent une parfaite formation du film lors de la coalescence avec un film homogène et ayant une cohésion élevée du fait de la structure contrôlée des particules formées et de leur parfaite reproductibilité et par ce fait la prédictibilité de la température minimale de filmification (TMF). Cet excellent contrôle permet en conséquence des performances contrôlées et reproductibles, en particulier en termes de résistance à la salissure et à l'abrasion humide.

La demande WO 2011/009560 décrit des dispersions aqueuses stables ayant des particules structurées biphasiques cœur/écorce, avec un cœur P1 dur de Tg1 de 60 à 120°C et une écorce P2 molle de Tg2 de -20 à 40°C et une TMF de 0 à 50°C avec P1 représentant de 15 à 60% sur P1 + P2 pour des applications dans les revêtements aqueux, en particulier autoréticulables. Malgré la très bonne aptitude à la filmification et le contrôle de ce processus avec une bonne reproductibilité de la filmification et des performances, ces dispersions nécessitent l'utilisation de monomères portant des fonctions réticulables en post-réticulation, soit par autoréticulation, soit par addition d'agents réticulants externes, pour atteindre les niveaux de performances demandés par le marché, en particulier :

- en termes de résistance à l'abrasion humide dans les peintures murales intérieures fortement chargées, c'est-à-dire CPV supérieure à la CPV critique (CPV : Concentration Pigmentaire Volumique) pour lesquelles le liant doit être capable d'interagir fortement avec les pigments et les charges, avec un bon mouillage desdits pigments et charges

- en termes de durabilité et de résistance à l'eau dans les peintures murales extérieures moyennement chargées (CPV proche ou inférieure à la CPV critique) non autoréticulables contrairement à l'état de l'art.

D'autres solutions existent pour ce type d'applications mais elles font appel à des particules non structurées de basse TMF (inférieure à 5°C). Si elles ne sont pas réticulables, comme expliqué ci-haut, la résistance à la salissure est mauvaise.

Pour remédier aux inconvénients de l'état de la technique, il est proposé, selon la présente invention, de modifier une dispersion structurée de l'état de la technique (WO 2011/009560) impliquant déjà une phase P1 cœur dur et une phase P2 écorce molle en rajoutant une seconde écorce phase P3 spécifique de masse moléculaire contrôlée et de Tg3 allant de Tg2 -5°C à Tg2 +5°C et de préférence Tg3 étant égale à Tg2 ± 2°C, avec P3 phase molle supplémentaire et de masse plus faible que P2 étant rajoutée en plus de l'écorce molle P2 (enveloppant P2) à un taux spécifique.

Ainsi, la solution de la présente invention P1/P2/P3 dur/mou/mou permet d'atteindre facilement les performances visées citées, c'est-à-dire une résistance élevée à la salissure et à l'abrasion humide, ceci sans l'utilisation de systèmes réticulables et sans perdre les performances qui sont inhérentes à la structure de départ (P1/P2) ainsi  
5 modifiée et en ayant une facilité de mise en œuvre et une reproductibilité parfaite de la structure de la filmification et des performances. La présente invention cherche donc à mettre au point une dispersion stable, de TMF contrôlée, pour la formulation de revêtements aqueux présentant une bonne résistance à la salissure et à l'abrasion humide.

10 Un premier objet de la présente invention concerne une dispersion aqueuse de polymère avec des particules de polymère multi-structurées et en particulier possédant 3 phases (couches) spécifiques de polymère, P1, P2 et P3 avec P1 un cœur dur enveloppé par une première écorce molle P2, P2 étant enveloppée par une deuxième écorce molle P3 de Mn plus faible mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ou GPC) dans le  
15 THF avec étalonnage polystyrène ne dépassant pas 150000, de préférence allant de 1000 à 150000.

Le deuxième objet de l'invention concerne un procédé spécifique de préparation de ladite dispersion avec des étapes spécifiques.

20 Ensuite, l'invention couvre une composition de dispersion aqueuse de polymère qui comprend au moins une dispersion aqueuse de polymère selon l'invention.

Fait également partie de l'invention une composition de revêtement qui comprend au moins une dispersion aqueuse de polymère et au moins une composition de dispersion aqueuse de polymère comme définies selon l'invention.

25 L'invention couvre également l'utilisation d'une dispersion telle que définie selon l'invention en tant que liant organique pour revêtements aqueux et en dernier un revêtement qui résulte de l'utilisation de ladite dispersion ou de ladite composition de dispersion.

Donc, le premier objet de l'invention concerne une dispersion aqueuse de polymère à base de particules de polymère multi-structurées (au moins 3 phases  
30 distinctes de polymère) avec ladite particule comprenant :

- une phase polymère comme cœur, à base d'un polymère P1 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M1, avec P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 (calculée selon Fox) allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C,
- 35 - une seconde phase polymère enveloppant ledit cœur, à base d'un polymère P2 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2, avec

- P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 (calculée selon Fox) allant de -60 à 40°C, de préférence de -30 à 30°C,
- une troisième phase polymère externe (ou écorce) enveloppant ladite phase P2 à base d'un polymère P3 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M3, avec P3 ayant une température de transition vitreuse Tg3 (calculée selon Fox) allant de Tg2 -5°C à Tg2 +5°C, de préférence Tg3 étant égale à Tg2 ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) et une masse moléculaire moyenne en nombre Mn ne dépassant pas 150000, de préférence allant de 1000 à 150000, mesurée par Chromatographie d'exclusion stérique ou GPC dans le THF, avec étalonnage polystyrène,
- avec les taux en poids par rapport au poids total de polymère P1 + P2 + P3 étant pour :
- P1 de 5 à 60%, de préférence de 5 à 50%
  - P2 de 40 à 85%, de préférence de 45 à 80%
  - P3 de 5 à 25%, de préférence de 10 à 20%
- et la somme desdits taux en poids (P1 + P2 + P3) étant égale à 100%.

De préférence, les polymères des phases P1 et P2 ont des Mn bien supérieures à 150000, plus particulièrement proches ou supérieures à 1000000.

Plus particulièrement, P3 est moins hydrophobe que P2 et encore plus particulièrement P2 est plus hydrophobe que P1.

- D'une manière générale, un monomère « hydrophobe » est un monomère ayant peu d'affinité avec l'eau ou qui est peu soluble dans l'eau. Une méthode d'estimation de cette hydrophobie est celle de mesure du coefficient de partage de la substance à évaluer, entre l'octanol et l'eau, avec l'hydrophobie exprimée en logarithme de ce coefficient de partage. La valeur d'hydrophobie logKow pour un monomère est une estimation calculée du logarithme du coefficient de partage (log P) entre l'octanol et l'eau par la méthode de contribution des atomes et des fragments structuraux de la molécule, en utilisant pour cette estimation le logiciel KowWin de SRC (Syracuse Research Corporation). Cette méthodologie est décrite par W. M. Meylan et P.H. Howard en 1995 dans « Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients » dans Pharm. Sci. 84:83-92. Le coefficient de partage P correspond au rapport de la concentration chimique dans la phase octanol par rapport à la concentration chimique dans la phase aqueuse dans un système avec deux phases en équilibre. Concernant un copolymère, en particulier tel qu'un polymère défini selon l'invention, la valeur globale d'hydrophobie selon l'invention, basée sur le logarithme du coefficient de partage octanol/eau, est définie comme étant la valeur moyenne en poids sur l'ensemble des monomères composants dudit polymère et elle est en particulier estimée par la moyenne en poids sur l'ensemble de monomères composants, des valeurs logKow

individuelles calculées par la méthode KowWin, comme décrite ci-haut et correspond donc, selon cette définition à :

valeur globale d'hydrophobie :  $\sum_i [x_i * (\log Kow)_i]$

avec,

5  $\sum_i$  : sommation sur i monomères composants

$x_i$  : fraction en poids du monomère i dans ledit copolymère,

$(\log Kow)_i$  : valeur d'hydrophobie calculée par la méthode KowWin pour ledit monomère i, avec Kow correspondant au coefficient calculé de partage octanol/eau et logKow étant le logarithme de ce coefficient.

10 La dispersion de l'invention est en particulier obtenue par polymérisation en émulsion de ladite composition M1, réalisée en présence de trois tensioactifs anioniques dont au moins deux différents, plus particulièrement avec présence d'un tensioactif anionique dans une composition de semence M0 et de deux dans la composition de monomères M'1, avec la composition globale issue de M0 et de M'1 correspondant à  
15 ladite composition M1 des monomères et ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M2 est réalisée en présence d'au moins deux tensioactifs dont un tensioactif non ionique, de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés et l'autre étant anionique et pouvant être identique ou différent par rapport à l'un des deux tensioactifs définis ci-haut pour M1, plus particulièrement identique ou différent de celui de la  
20 composition de semence M0.

Comme tensioactifs anioniques convenables pour être utilisés dans M0, M'1 et M2, on peut citer des tensioactifs porteurs d'un groupement sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate ou phosphinate, en particulier parmi les suivants :

- 25 - sulfosuccinates d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement alcoylés (diesters d'acide sulfosuccinique avec alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement alcoylés)
- sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate ou phosphinate d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>, éventuellement alcoylés
- sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate ou phosphinate d'alkyl aryle (aryle substitué alkyle) avec alkyl en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub>, éventuellement alcoylé.

30 Quand lesdits alkyles sont alcoylés, l'unité alcoxy peut être l'éthoxy et/ou le propoxy, l'éthoxy étant l'unité alcoxy la plus préférée. Le nombre d'unités alcoxy peut aller de 2 à 30, de préférence de 2 à 10.

Plus particulièrement, ledit tensioactif anionique est sélectionné parmi le dodécylbenzènesulfonate, le lauryl sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium éthoxylé,  
35 l'isotridécylsulfate de sodium éthoxylé, le lauryl phosphate d'ammonium éthoxylé ou les sulfosuccinates et plus préférentiellement parmi les sulfosuccinates. De préférence, au

moins un desdits tensioactifs anioniques dans M1 et M2 porte au moins un groupement sulfosuccinate (ou est un sulfosuccinate).

Selon une option particulièrement préférée de la dispersion de l'invention, ladite composition M2 et par conséquent ledit polymère P2 issu de M2 comprend au moins un agent de transfert hydrosoluble. Encore plus particulièrement, ladite composition M3 et par conséquent ledit polymère P3 issu de M3 comprend au moins deux agents de transfert dont un agent de transfert hydrosoluble, c'est-à-dire soluble dans l'eau et un agent de transfert liposoluble, c'est-à-dire soluble en phase organique, c'est-à-dire dans la composition des monomères M3. Encore plus préférentiellement dans un tel cas, le rapport en poids d'agent de transfert hydrosoluble sur liposoluble pour l'ensemble de phases P2 et P3 (P2 + P3) est inférieur à 10 et de préférence il est inférieur à 5. De préférence, lesdits agents de transfert sont choisis parmi les mercaptans.

Comme agents de transfert hydrosolubles convenables, on peut citer des agents de transfert comprenant un groupement ionique ou ionisable avec un nombre faible d'atomes de carbone, par exemple d'au moins 4 atomes de carbone.

Comme agents de transfert liposolubles convenables, on peut citer les agents de transfert comprenant un nombre élevé d'atomes de carbone, par exemple d'au moins 6 atomes de carbone. Comme groupements ioniques ou ionisables, on peut citer des groupements  $-\text{CO}_2\text{H}$  ou  $-\text{SO}_3\text{H}$  ou leurs sels.

Selon une option particulière de la présente invention, ladite composition M3 dont est issu P3 et éventuellement ladite composition M2 dont est issu P2 comprennent au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur en plus de son insaturation éthylénique, d'au moins un groupement fonctionnel X sélectionné parmi : acétoacétoxy, alcoxysilane, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique, uréido, ces groupements fonctionnels ne constituant pas des sites de réticulation mais apportant par exemple une aptitude améliorée à la formulation, une affinité pour des pigments ou des charges et une adhésion améliorée sur substrats difficiles. Plus préférentiellement, lesdits groupements fonctionnels X sont sélectionnés parmi : acétoacétoxy, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique ou uréido.

En fonction du groupement X, ledit monomère porteur de groupement X peut être choisi comme suit par groupement X :

- pour carboxy/anhydride : acide (méth)acrylique, acide/anhydride itaconique, acide fumarique, anhydride maléique, acide/anhydride tetrahydrophthalique (THP)

- pour hydroxy : hydroxyalkyl (méth)acrylates, avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement alcoylés, en particulier hydroxyéthyl (méth)acrylate (HE(M)A), hydroxypropyl (méth)acrylate (HP(M)A), hydroxybutyl(méth)acrylate HB(M)A alcoylés ou non alcoylés
- 5 - pour époxy : (M)AGLY (méth)acrylate de glycidyle, (méth)acrylate porteur d'un groupement cycloaliphatique époxydé parmi dicyclopentenyl époxydé, cyclohexenyl époxydé, tetrahydrophthalique époxydé, norbornenyl époxydé
- pour amine : aminoalkyl (méth)acrylates ou aminoalkyl (méth)acrylamides avec alkyl en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, par exemple le MADAME (Méthacrylate de diméthyl amino éthyle) ou le MATBAE (méthacrylate de t-butyl aminoéthyle)
- 10 - pour amide : le (méth)acrylamide
- pour carbonate cyclique : (méth)acrylate de carbonate de glycérol
- pour phosphate : mono et/ou diesters phosphates d'hydroxy alkyl (méth)acrylates, éventuellement alcoylés
- 15 - pour phosphonate : esters phosphonates d'hydroxyalkyl (méth)acrylates éventuellement alcoylés,
- pour phosphinate : esters d'hydroxyalkyl (méth)acrylates avec l'acide phosphinique, éventuellement alcoylés
- pour sulfate : esters d'hydroxy alkyl (méth)acrylates, éventuellement avec alkyl
- 20 alcoylé
- pour sulfonate : esters d'hydroxyalkyl (méth)acrylates ou (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle, avec l'acide sulfonique, éventuellement alcoylés, sulfonates tels que le (méth)acrylate d'hydroxy éthyl sulfonate ou l'acrylamide propane sulfonate (ester, acide ou sels)
- 25 - pour uréido : le méthacrylate de 2-éthyl(2-oxo-imidazolidin-1 yl)
- pour acétoacétoxy : l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate (AAEM)
- pour alkoxy silane : les (méth)acrylates d'alkoxy silanes.

Quand un monomère porteur de groupement X est présent, l'indice de groupements X exprimé en mmoles/g de polymère (le polymère étant ici : P1 + P2 + P3) peut varier de 0,002 à 0,5, de préférence de 0,02 à 0,5.

Selon une possibilité préférée, lesdits polymères P1, P2 et P3 sont issus respectivement desdites compositions de monomères M1, M2 et M3, constituées exclusivement de monomères (méth)acryliques ou de mélanges de monomères (méth)acryliques avec au moins un monomère vinyl aromatique, le styrène étant le monomère vinyl aromatique préféré.

Selon une autre possibilité particulière, ledit polymère P1 est issu d'une composition de monomères M1, comprenant au moins un monomère en tant qu'agent

réticulant interne. Cela signifie que ledit agent réticulant a au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables lors de la polymérisation en émulsion de ladite composition M1 pour conduire à un polymère P1 réticulé. Comme exemple convenable d'agent réticulant, on peut citer des monomères multifonctionnels de fonctionnalité en groupements acryliques, allyliques ou vinyliques d'au moins 2. Comme exemples convenables d'agents réticulants internes acryliques, on peut citer l'éthylène glycol di(méth)acrylate, le propylène glycol di(méth)acrylate, le butane diol di(méth)acrylate, l'hexane diol di(méth)acrylate, le triméthylol propane tri(méth)acrylate. Le terme « acryliques » signifie ici à la fois acryliques et méthacryliques et le terme « acrylates » signifie à la fois acrylates et méthacrylates. Deux groupements différents peuvent être également présents dans un agent mixte. Comme exemple d'agent réticulant mixte, on peut citer le méthacrylate d'allyle. Comme agent réticulant interne vinylique convenable, on peut citer un monomère vinylique portant au moins deux insaturations vinyliques, comme par exemple les di- et tri- vinyl benzènes.

15 Le deuxième objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une dispersion telle que définie ci-haut selon l'une de variantes de l'invention, lequel procédé comprend les étapes suivantes de polymérisation en émulsion :

- i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation en émulsion d'une composition de monomères de semence M0, avec les particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 30 nm et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids de ladite phase polymère P1
- 20 ii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M'1 donnant un polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0 obtenu à l'étape i) ladite phase polymère P1 dudit cœur de particule, ladite composition de monomères M'1 étant identique ou différente de ladite composition de semence M0 (et si identique à M0, elle correspond à celle desdits monomères M1) et leur composition globale moyenne en poids (M0 + M'1) correspondant à celle desdits monomères M1, en option le produit de cette étape ii) (dispersion) pouvant être stocké et utilisé de manière différée dans le temps, comme matière première pour l'étape iii) suivante, c'est-à-dire pour l'addition et la polymérisation de ladite composition de monomères M2
- 30 iii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2 donnant lieu à ladite phase polymère P2, ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement, éventuellement, en présence d'un agent de transfert hydrosoluble
- 35

- iv) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition M3 de monomères donnant lieu à ladite phase polymère P3, éventuellement en présence de deux agents de transfert un hydrosoluble et l'autre liposoluble, de préférence choisi parmi les mercaptans, afin d'obtenir ledit polymère P3 en couche externe.
- 5 La composition globale moyenne en poids du mélange M0 + M'1 correspond à la composition desdits monomères M1 dont est issue ladite phase polymère P1.
- En option, le produit de cette étape ii) (dispersion) peut être stocké et utilisé de manière différée dans le temps, comme matière première pour l'étape iii) suivante, c'est-à-dire pour l'addition et polymérisation de ladite composition de monomères M2.
- 10 Selon une première variante dudit procédé :
- l'étape d'ensemencement i) est réalisée en présence de 0,01 à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,2% en poids d'un tensioactif anionique (le produit tensioactif étant considéré à sec, c'est-à-dire à 100% de tensioactif) par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
  - 15 - l'étape de polymérisation en émulsion ii) de la composition de monomères M'1 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3, d'un premier tensioactif anionique, qui est identique ou différent de celui de la semence M0, c'est-à-dire celui utilisé à l'étape d'ensemencement i), mais s'il est identique cela signifie qu'il est rajouté à ladite étape ii) et d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier de cette étape ii), avec le taux en poids de ces deux tensioactifs anioniques de phase P1 étant de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
  - 20 - l'étape de polymérisation en émulsion iii) de la composition de monomères M2 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3, d'au moins deux tensioactifs a) et b) avec a) étant un premier tensioactif non ionique choisi parmi les alcools gras alcoxylés, plus préférentiellement alcools gras en C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> alcoxylés, encore plus préférentiellement avec comme unités alcoxy des unités éthoxy et/ou propoxy, en particulier des unités éthoxy et plus particulièrement avec le nombre desdites unités alcoxy étant de 3 à 50 et encore plus particulièrement de 5 à 40 unités éthoxy et b) étant un tensioactif anionique pouvant être identique ou différent de ceux de l'étape ii), avec ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et en option en présence d'au moins un agent de transfert hydrosoluble
  - 25 - l'étape de polymérisation iv) de ladite composition M3 est réalisée en présence ou absence de tensioactifs et si réalisée en présence de tensioactifs dans les mêmes conditions que celles de l'étape iii) et en option en présence d'au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
  - 30
  - 35

Plus particulièrement, concernant ledit procédé selon l'invention :

- les étapes i) et ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
- l'étape de polymérisation iii) de ladite composition de monomères M2 comme l'étape de polymérisation iv) de ladite composition de monomères M3 est réalisée à une température inférieure à Tg1, lorsque ledit procédé est mis en œuvre à pression atmosphérique.

Plus préférentiellement, concernant ledit procédé, l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition globale de monomères M1 donnant ledit polymère P1 et l'étape iii) de polymérisation en émulsion de ladite composition de monomères M2 donnant ledit polymère P2 sont poursuivies à un taux de conversion d'au moins 95%, plus préférentiellement d'au moins 98% et encore plus préférentiellement de 100%, avant l'addition de ladite composition de monomères M3.

Le troisième objet de l'invention concerne une composition de dispersion aqueuse de polymère, laquelle composition comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des variantes définies ci-haut selon l'invention ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'invention.

Selon un cas particulier et préféré dans ladite composition de dispersion, ladite dispersion est une dispersion telle que définie ci-haut comportant dans P3 et éventuellement dans P2, des monomères fonctionnalisés X.

Selon une variante particulièrement préférée, ladite composition de dispersion aqueuse de polymère comprend en plus de ladite dispersion selon l'invention au moins une autre dispersion aqueuse de polymère, de préférence avec ladite autre dispersion étant une dispersion de résines ou de polymères choisie parmi : dispersion de polyesters saturés et/ou insaturés, de préférence à base de polyesters insaturés et plus préférentiellement dispersion de résines alkydes modifiées ou non modifiées, dispersion (émulsion) de copolymères acryliques, y compris purement acryliques et styrène-acrylique, dispersion de copolymères vinyliques, dispersion d'oligomères acryliques acrylés, dispersion de polyuréthanes y compris polyuréthanes insaturés, en particulier acrylés, dispersion de résines d'hydrocarbures ou dispersion de résines de colophane, y compris esters de colophane ou dispersion de résines modifiées à la colophane.

Parmi les dispersions d'alkydes sont incluses les dispersions d'alkydes modifiées, en particulier modifiées par monomères acryliques ou par des monomères vinyl aromatiques comme le styrène ou par des motifs uréthanes ou par des motifs amides ou modifiées par la colophane et en particulier courte en huile. Plus particulièrement, ladite alkyde est biosourcée par rapport aux matières premières utilisées. Une telle résine biosourcée est en particulier décrite dans WO 2012/042153.

Ladite composition de dispersions aqueuses de l'invention peut être réalisée par mélange desdites dispersions effectué à la température de synthèse de la dispersion aqueuse selon l'invention ou à une température inférieure.

Selon une autre option, ladite composition de dispersion de polymère comprend  
5 une dispersion selon l'invention comme définie ci-haut avec P3 et éventuellement P2  
issus de compositions de monomères respectives, comprenant pour P3 et éventuellement  
pour P2, des monomères fonctionnalisés avec X parmi acétoacétoxy, alkoxy silane,  
carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate,  
phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique et de préférence  
10 parmi acétoacétoxy, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate,  
phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement, en  
particulier composition aqueuse de revêtement, laquelle composition comprend au moins  
une dispersion aqueuse telle que définie selon l'invention comme décrit ci-haut ou  
15 obtenue par un procédé tel que défini selon l'invention ou ladite composition de  
revêtement comprend au moins une composition de dispersion telle que définie selon  
l'invention ci-avant.

Plus particulièrement, ladite composition de revêtement ne comprend pas d'agent  
de coalescence. Ceci signifie qu'il n'y a pas besoin d'un tel agent pour la coalescence et  
20 la filmification compte tenu de la structure spécifique de la particule liée au procédé  
spécifique utilisé de préparation.

Un autre objet couvert par la présente invention est l'utilisation d'une dispersion  
aqueuse selon l'invention ou obtenue par un procédé selon l'invention, en tant que liant  
organique pour revêtements aqueux, c'est-à-dire dans des compositions aqueuses de  
25 revêtement.

Plus particulièrement, cette utilisation peut concerner des revêtements aqueux.

Ladite utilisation concerne de préférence des revêtements industriels, en  
particulier des revêtements de protection et/ou revêtements décoratifs, plus  
particulièrement choisis parmi : peintures, vernis, lasures, primaires, encres, adhésifs  
30 et/ou revêtements de finition (top coats), d'étanchéité, de traitement de verre, de  
traitement de fibres, en particulier de textile, de traitement de tissus tissés ou non tissés.

Selon une option particulière, ladite utilisation concerne des revêtements de  
protection, choisis parmi les revêtements de protection mécanique et/ou chimique de  
substrats, en particulier parmi les substrats : métal, béton, fibrociment, plâtre, bois, carton,  
35 plastique, composite, verre, fibres (creuses ou non), textile, tissus tissés ou non tissés  
(synthétiques ou celluloses), cuir.

Plus particulièrement et de manière préférée, ladite dispersion de polymère est utilisée pour revêtements aqueux, résistant à la salissure et/ou à l'abrasion humide.

5 Finalement, l'invention couvre également un revêtement en particulier non réticulé en tant que produit fini, résultant de l'utilisation d'au moins une dispersion telle que décrite ci-haut selon l'invention ou obtenue par un procédé de l'invention tel que décrit ci-haut ou de l'utilisation d'une composition de dispersion telle que décrite selon l'invention ci-haut. Plus particulièrement, ledit revêtement n'est pas réticulé.

Les exemples exposés ci-après sont présentés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et en aucun cas ils ne limitent l'invention.

10

A) Description de matières premières, de la préparation de la dispersion

1) Matières premières de préparation des dispersions (voir tableau 1 ci-dessous)

15

Tableau 1 : Matières premières utilisées dans la synthèse des dispersions

| Constituants                 | Fonctions    | Natures chimiques  | Fournisseurs |
|------------------------------|--------------|--|--------------|
| Aerosol <sup>®</sup> A102    | Tensio-actif | Sulfosuccinate d'alcool gras éthoxylé, sel de sodium (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> ) solution à 30% dans l'eau | Cytec        |
| Disponil <sup>®</sup> FES 32 | Tensio-actif | Sulfate d'alcool gras polyglycol éther, sel de sodium solution à 31% dans l'eau                                    | Cognis       |
| Emulan <sup>®</sup> TO 4070  | Tensio-actif | Alcool gras éthoxylé secondaire avec 40 OE, 70%  | BASF         |
| SR 238                       | Réticulant   | Hexane diol diacrylate   | Sartomer     |
| ABu                          | Monomère     | Acrylate de butyle   | Arkema       |
| MAM                          | Monomère     | Méthacrylate de méthyle  | Arkema       |
| AA                           | Monomère     | Acide acrylique  | Arkema       |

|   |                |  |           |
|---|----------------|--|-----------|
| AMA   | Monomère       | Acide méthacrylique  | Arkema    |
| nDDM  | Mercaptan      | N-dodécylmercaptan   | Acros     |
| MAA   | Mercaptan      | Acide mercaptoacétique   | Acros     |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Peroxyde       | Persulfate de sodium   | Aldrich   |
| TBHP  | Peroxyde       | Ter-butyle hydroperoxyde à 70%   | Aldrich   |
| SFS   | Réducteur      | Formaldehyde sulfoxyde de sodium   | Bruggeman |
| NH <sub>3</sub>                               | Neutralisation | Hydroxyde d'ammonium   | Prolabo   |
| Acticide MBS                                  | Biocide        | Solution aqueuse de méthylisothiazoline (MIT) et de benzisothiazolinone (BIT)<br>(2,5% MIT / 2,5% BIT) | Thor      |

Les Tg des phases P1, P2 et P3 sont calculées selon la relation de Fox à partir des valeurs de Tg des homopolymères, comme indiquées ci-dessous :

5

| Monomère                | Abréviation | Tg (°C) |
|-------------------------|-------------|---------|
| Acide acrylique         | AA          | 106     |
| Acide méthacrylique     | AMA         | 228     |
| Acrylate de butyle      | ABu         | -54     |
| Méthacrylate de méthyle | MAM         | 105     |

Dans le cas de l'essai décrit ci-dessous selon l'invention, les Tg calculées, les % en poids et les Mn des différentes phases sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous :

10

Tableau 2 : Tg calculées, % poids et Mn des phases P1, P2 et P3

|                           | P1                  | P2                  | P3                                     |
|---------------------------|---------------------|---------------------|--|
| Tg Fox en °C              | 63                  | -8                  | -6                                     |
| % poids vs (P1 + P2 + P3) | 40,0                | 47,8                | 12,2                                   |
| Mn                        | ≥ 1.10 <sup>6</sup> | ≥ 1.10 <sup>6</sup> | 1.10 <sup>3</sup> -1,5*10 <sup>5</sup> |

2) Mode opératoire de préparation des dispersions étudiées ici

Le mode opératoire présenté ci-dessous concerne la synthèse de la dispersion de l'exemple décrit selon l'invention.

15

## 2.1) Matériel utilisé

Un réacteur de 10 l (contenance interne) en acier est utilisé, équipé d'une double enveloppe, muni d'une agitation efficace (vortex), d'un réfrigérant à triple flux, d'un contrôle et d'une régulation de la température matière. Le réacteur comporte le nombre  
5 de raccords d'introductions nécessaires à l'introduction séparée des différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'inertage à l'azote de l'ensemble. L'étanchéité est vérifiée avant chaque synthèse. L'installation est équipée d'un système permettant de contrôler les débits d'introduction des composants. La polymérisation est de type semi-batch à pression atmosphérique.

10

## 2.2) Préparation de la charge initiale en pied de cuve

120 g de Disponil<sup>®</sup> FES 32 sont solubilisés dans 3116 g d'eau déminéralisée en pied de cuve. La température du pied de cuve est portée à 80°C.

## 15 2.3) Préparation de la semence M0 pour P0

Mélanger 113,4 g de MAM + 25,2 g d'ABu.

## 2.4) Préparation de la préémulsion M'1 pour P'1

40 g d'Aerosol<sup>®</sup> A102, 66,67 g de Disponil<sup>®</sup> FES 32 sont dispersés dans 325,33 g  
20 d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

Sont ajoutés tour à tour et sous bonne agitation :

- 1146,6 g de MAM
- 254,8 g d'ABu
- 40 g d' HDDA
- 25 - 20 g d'AMA

La préémulsion M'1 ainsi formée est blanche et stable et elle sera maintenue sous légère agitation.

M'1 sera utilisée pour la synthèse du cœur de la particule P1, composé de P0 et P'1 ( $P1 = P0 + P'1$ ).

30

## 2.5) Préparation de la préémulsion M2 pour P2

31,87 g d'Aerosol<sup>®</sup> A102, 59,75 g d'Emulan<sup>®</sup> TO 4070 sont dispersés dans 371,7 g d'eau sous bonne agitation.

Sont ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 35 - 669,2 g de MAM
- 1147,2 g d'ABu

On obtient une préémulsion blanche et stable.

6,32% de cette préémulsion, soit 144 g seront prélevés et utilisés pour réaliser un ensemencement avant la coulée du reste pour P2.

Puis, sont ajoutés dans la préémulsion, toujours sous bonne agitation :

- 87,64 g d'AMA
- 5 - 6 g de MAA
- 54 g d'eau de rinçage

Cette préémulsion blanche et stable servira à la synthèse de la première écorce de la particule P2.

#### 10 2.6) Préparation de la préémulsion M3 pour P3

8,13 g d'Aerosol<sup>®</sup> A102, 15,25 g d'Emulan<sup>®</sup> TO 4070 sont dispersés dans 113,26 g d'eau sous bonne agitation.

Sont ajoutés tour à tour et sous agitation :

- 170,80 g de MAM
- 15 - 292,80 g d'ABu
- 22,36 g d'AMA
- 10 g d'AA
- 2 g de MAA
- 18 g d'eau de rinçage
- 20 - 0,8 g de nDDM

Cette préémulsion blanche et stable servira à la synthèse de la seconde écorce de la particule P3.

#### 2.7) Procédé de polymérisation

##### 25 i) Ensemencement P0

Le pied de cuve avec la charge initiale étant stable à 80°C sont introduits pour l'ensemencement P0, le mélange de 113,4 g de MAM et 25,2 g d'ABu.

Une fois la température stabilisée, 100% de la solution de persulfate de sodium sont ajoutés, soit 14 g dissous dans 266 g d'eau. Le maximum d'exothermie marque la fin  
30 de cette étape, la taille de particule est d'environ 30 nm et la conversion est supérieure à 70%.

##### ii) Synthèse du cœur P1

L'introduction de la préémulsion P'1 dure 120 minutes à une température de  
35 polymérisation de 80°C.

La température est maintenue pendant 60 minutes supplémentaires à 80°C. A la fin de cette cuisson thermique, le milieu réactionnel est refroidi à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

5    iii)    Synthèse de l'écorce P2

A 65°C, l'ensemencement constitué de 144 g de la fraction de M2 (telle que décrite au point 2.5)) est introduit dans le réacteur. On mélange pendant au moins 5 min.

Début des introductions séparées :

- La totalité (le reste) de la préémulsion M2 (sans l'ensemencement déjà ajouté)
- 10 - 100% d'une solution de TBHP, soit 4,28 g dans 18,8 g d'eau
- 100% d'une solution de SFS, soit 3 g dans 72 g d'eau

Pendant les coulées qui durent 120 minutes, la température du milieu est maintenue à 65°C. Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 10 minutes à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

15

iv)    Synthèse de l'écorce P3

A 65°C, introductions :

- 100% de la préémulsion P3 en 30 min
- 100% d'une solution de TBHP, soit 1,43 g dans 6,3 g d'eau en 45 min
- 20 - 100% d'une solution de SFS, soit 1 g dans 24 g d'eau en 45 min

Cette étape est suivie d'une post-cuisson d'une durée de 30 minutes à 65°C. La conversion est alors proche de 100%.

v)    Additions finales

25    Après refroidissement vers 30-35°C, la dispersion est d'abord neutralisée sous bonne agitation (vortex) par addition d'une solution d'ammoniaque à 28%, environ 4,5 g par kg de latex, ajoutés en 30 min environ. Le pH sera compris entre 8 et 9.

Après 60 min d'agitation, il est ajouté un système biocide. Il est ensuite filtré sur toile 100 µm et caractérisé :

- 30 - Le pH est de 8
- L'extrait sec est de 46%
- La viscosité est de 70 mPa.s
- La taille de particule finale est d'environ 85 nm
- La TMF mesurée est de 9°C.

3) Méthodes et tests utilisésa) pH

Le pH des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO 976.

5 b) Extrait sec

L'extrait sec des dispersions aqueuses est mesuré selon la norme ISO 3251.

c) Viscosité

La viscosité des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 2555.

10

d) Taille des particules

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

15

e) Température minimale de formation (TMF) de film

20 La TMF des dispersions aqueuses est mesurée selon la norme ISO 2115.

REVENDICATIONS

1. Dispersion aqueuse de polymère à base de particules de polymère multi-structurées (au moins 3 phases distinctes de polymère), caractérisée en ce que ladite particule comprend :
- 5
- une phase polymère comme cœur, à base d'un polymère P1 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M1, avec P1 ayant une température de transition vitreuse Tg1 (calculée selon Fox) allant de 60 à 120°C, de préférence de 60 à 100°C,

10

  - une seconde phase polymère enveloppant ledit cœur, à base d'un polymère P2 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2, avec P2 ayant une température de transition vitreuse Tg2 (calculée selon Fox) allant de -60 à 40°C, de préférence de -30 à 30°C,
  - une troisième phase polymère externe (ou écorce) enveloppant ladite phase P2, à

15

  - base d'un polymère P3 issu de la polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M3, avec P3 ayant une température de transition vitreuse Tg3 (calculée selon Fox) allant de Tg2 -5°C à Tg2 +5°C et de préférence Tg3 étant égale à Tg2 ± 2°C et une masse moléculaire moyenne en nombre Mn mesurée par chromatographie à exclusion stérique avec étalonnage polystyrène ne

20

  - dépassant pas 150000, de préférence allant de 1000 à 150000,
- avec les taux en poids par rapport au poids total de polymère P1 + P2 + P3 étant pour :
- P1 de 5 à 60%, de préférence de 5 à 50%
  - P2 de 40 à 85%, de préférence de 45 à 80%
  - P3 de 5 à 25%, de préférence de 10 à 20%
- 25 et la somme desdits taux en poids (P1 + P2 + P3) étant égale à 100%.
2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M1 est réalisée en présence de trois tensioactifs anioniques dont au moins deux différents et en ce que ladite polymérisation en émulsion de ladite composition M2 est réalisée en présence d'au moins deux tensioactifs dont un
- 30 non ionique, de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés et l'autre étant anionique et pouvant être identique ou différent par rapport à l'un des deux tensioactifs définis ci-haut, pour M1.
3. Dispersion selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'au moins un desdits tensioactifs anioniques dans M1 et M2 porte au moins un groupement sulfosuccinate.
- 35 4. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite composition M2 et par conséquent ledit polymère P2 issu de M2 comprend au moins un agent de transfert hydrosoluble.

5. Dispersions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite composition M3 et par conséquent ledit polymère P3 issu de M3 comprend au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
6. Dispersion selon la revendication 5, caractérisée en ce que le rapport en poids d'agent de transfert hydrosoluble sur liposoluble pour l'ensemble des phases P2 et P3 (P2 + P3) est inférieur à 10 et de préférence inférieur à 5.
7. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite composition M3 dont est issu P3 et éventuellement ladite composition M2 dont est issu P2 comprennent au moins un monomère éthyléniquement insaturé porteur en plus de son insaturation éthylénique d'au moins un groupement fonctionnel X sélectionné parmi : acétoacétoxy, alkoxy silane, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique, uréido et de préférence parmi : acétoacétoxy, carboxy/anhydride, hydroxy, amine, époxy (ou oxirane), phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfonate, amide, imidazole, carbonate cyclique ou uréido.
8. Dispersion selon l'une des revendications 6 à 7, caractérisée en ce que l'indice de groupements X exprimé en mmoles/g de polymère (polymère : P1 + P2 + P3) varie de 0,002 à 0,5, de préférence de 0,02 à 0,5.
9. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que lesdits polymères P1, P2 et P3 sont issus respectivement desdites compositions de monomères M1, M2 et M3, constituées exclusivement de monomères (méth)acryliques ou des mélanges de monomères (méth)acryliques avec au moins un monomère vinyl aromatique, le styrène étant le monomère vinyl aromatique préféré.
10. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit polymère P1 est issu d'une composition de monomères M1 comprenant au moins un monomère en tant qu'agent réticulant interne.
11. Procédé de préparation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes de polymérisation en émulsion :
- 30 i) une étape d'ensemencement comprenant une prépolymérisation en émulsion d'une composition de monomères de semence M0, avec les particules de semence ayant une taille inférieure ou égale à 30 nm et représentant un taux en poids allant de 2 à 25% et de préférence de 5 à 20% du poids de ladite phase polymère P1
  - 35 ii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M'1 donnant un polymère P'1, constituant ainsi avec le polymère de semence P0 obtenu à l'étape i), ladite phase polymère P1 dudit cœur de particule, ladite

- composition de monomères M'1 étant identique ou différente de ladite composition de semence M0 et leur composition globale moyenne en poids (M0 + M'1) correspondant à celle desdits monomères M1 et en option le produit de cette étape ii) (dispersion) pouvant être stocké et utilisé de manière différée dans le
- 5 temps comme matière première pour l'étape iii) suivante
- iii) une étape de polymérisation en émulsion d'une composition de monomères M2 donnant lieu à ladite phase polymère P2, avec ladite étape iii) comprenant au départ un ensemencement et éventuellement en présence d'un agent de transfert hydrosoluble,
- 10 iv) une étape de polymérisation d'une composition M3 de monomères donnant lieu à ladite phase polymère P3, afin d'obtenir ledit polymère P3 en couche externe, éventuellement en présence de deux agents de transfert, de préférence parmi les mercaptans, l'un hydrosoluble et l'autre liposoluble.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que :
- 15 - l'étape d'ensemencement i) est réalisée en présence de 0,01 à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,2% en poids dudit tensioactif anionique (produit TA sec à 100%) par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
- l'étape de polymérisation ii) de la composition de monomères M'1 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids par rapport au poids
- 20 total de P1 + P2 + P3, d'un premier tensioactif anionique qui est identique ou différent de celui de la semence M0 et d'un deuxième tensioactif anionique différent du premier de cette étape ii), avec le taux en poids de ces deux tensioactifs anioniques de phase P1 étant de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1,5% par rapport au poids total de P1 + P2 + P3
- 25 - l'étape de polymérisation iii) de la composition de monomères M2 est réalisée en présence de 0,1 à 3%, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids par rapport au poids total de P1 + P2 + P3, d'au moins deux tensioactifs a) et b) avec a) étant un premier tensioactif non ionique choisi parmi les alcools gras alcoylés, de préférence choisi parmi les alcools gras alcoylés, plus préférentiellement alcools
- 30 gras en C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> alcoylés, encore plus préférentiellement avec comme unités alcoxy des unités éthoxy et/ou propoxy, en particulier des unités éthoxy et plus particulièrement avec le nombre desdites unités alcoxy étant de 3 à 50 et encore plus particulièrement de 5 à 40 unités éthoxy et b) étant un tensioactif anionique pouvant être identique ou différent de ceux de l'étape ii), avec ladite étape iii)
- 35 comprenant au départ un ensemencement et en option en présence d'au moins un agent de transfert hydrosoluble,

- l'étape de polymérisation iv) de ladite composition M3 est réalisée en présence ou absence de tensioactifs et si réalisée en présence de tensioactifs, dans ce cas dans les mêmes conditions que celles de l'étape iii) et en option en présence d'au moins deux agents de transfert dont un hydrosoluble et un liposoluble.
- 5 13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que :
- les étapes i) et ii) sont réalisées à une température de 75 à 90°C
  - l'étape de polymérisation iii) de ladite composition de monomères M2 comme l'étape de polymérisation iv) de ladite composition de monomères M3 est réalisée à une température inférieure à Tg1 lorsque ledit procédé est mis en œuvre à

10 pression atmosphérique.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'étape ii) de polymérisation en émulsion de la composition globale M1 donnant le polymère P1 et l'étape iii) de polymérisation en émulsion de ladite composition M2 donnant le polymère P2 sont poursuivies à un taux de conversion d'au moins 95%, préférentiellement d'au

15 moins 98% et plus préférentiellement 100% avant addition de ladite composition de monomères M3.

15. Composition de dispersion aqueuse de polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'une des

20 revendications 11 à 14.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus de ladite dispersion au moins une autre dispersion aqueuse de polymère, de préférence avec ladite autre dispersion étant une dispersion de résines ou de polymères choisie parmi : dispersion de polyesters saturés et/ou insaturés, de préférence à base de

25 polyesters insaturés et plus préférentiellement dispersion de résines alkydes modifiées ou non modifiées, dispersion (émulsion) de copolymères acryliques, y compris purement acryliques et styrène-acryliques, dispersion de copolymères vinyliques, dispersion d'oligomères acryliques acrylés, dispersion de polyuréthanes y compris polyuréthanes insaturés, en particulier acrylés, dispersion de résines d'hydrocarbures ou dispersion de

30 résines de colophane y compris esters de colophane ou dispersion de résines modifiées à la colophane, le mélange pouvant être effectué à température de synthèse de l'émulsion acrylique ou à une température inférieure.

17. Composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion aqueuse telle que définie selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par

35 un procédé tel que défini selon l'une des revendications 11 à 14 ou une composition de dispersion telle que définie selon l'une des revendications 15 à 16.

18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas d'agent de coalescence.
19. Utilisation d'une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 11 à 14, en tant  
5 que liant organique pour revêtements aqueux.
20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'il s'agit de revêtements industriels, en particulier de revêtements de protection et/ou revêtements décoratifs, de préférence choisis parmi : peintures, vernis, lasures, primaires, encres, adhésifs et/ou revêtements de finition (top coats), d'étanchéité, de traitement de verre, de traitement de  
10 fibres, en particulier de textile, de traitement de tissus tissés ou non tissés.
21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'il s'agit de revêtements de protection, choisis parmi les revêtements de protection mécanique et/ou chimique de substrats, en particulier parmi les substrats : métal, béton, fibrociment, plâtre, bois, carton, plastique, composite, verre, fibres (creuses ou non), textile, tissus tissés ou non tissés  
15 (synthétiques ou celluloses), cuir.
22. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation pour revêtements aqueux résistant à la salissure et/ou à l'abrasion humide.
23. Revêtement, en particulier non réticulé, caractérisé en ce qu'il résulte de l'utilisation d'au moins une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à  
20 10 ou obtenue par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 11 à 14 ou de l'utilisation d'une composition de dispersion telle que définie selon l'une des revendications 15 à 18.
24. Revêtement selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il n'est pas réticulé.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 788954  
FR 1361219

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |  | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI  |
|--|--|--|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |  |  |
| X  | WO 2008/028062 A2 (MOORE BENJAMIN & CO<br>[US]; FREIDZON YAKOV [US]; WU NING [US];<br>BOCHNIK M) 6 mars 2008 (2008-03-06)<br>* revendications; exemples *<br>-----                             | 1-24   | C08J3/07<br>C08L33/00<br>C08L25/04<br>C09D133/04 |
| X  | DATABASE WPI<br>Week 201159<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2011-L09041<br>XP002726760,<br>& JP 2011 168770 A (NIPPON SHOKUBAI CO<br>LTD) 1 septembre 2011 (2011-09-01)<br>* abrégé * | 1-24   |  |
| X  | EP 1 167 477 A1 (DAINIPPON TORYO KK [JP])<br>2 janvier 2002 (2002-01-02)<br>* revendications; exemples 5,6 *<br>-----  | 1-24   |  |
|  |  |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)          |
|  |  |  | C08F<br>C09D                                     |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur  |  |
| 8 juillet 2014   |  | Degrendel, Magali  |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS  |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  |  |  |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1361219 FA 788954**

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 **08-07-2014**

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<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2008028062 A2                                | 06-03-2008             | CA 2661823 A1                           | 06-03-2008             |
|   |                        | US 2008058473 A1                        | 06-03-2008             |
|   |                        | WO 2008028062 A2                        | 06-03-2008             |
| -----   |                        |   |                        |
| JP 2011168770 A                                 | 01-09-2011             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| EP 1167477 A1                                   | 02-01-2002             | EP 1167477 A1                           | 02-01-2002             |
|   |                        | ID 30536 A                              | 20-12-2001             |
|   |                        | JP 3654820 B2                           | 02-06-2005             |
|   |                        | JP 2002003778 A                         | 09-01-2002             |
|   |                        | SG 95654 A1                             | 23-04-2003             |
|   |                        | US 2002013405 A1                        | 31-01-2002             |
| -----   |                        |   |                        |



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 788954  
FR 1361219

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |  | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI  |
|--|--|--|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |  |  |
| X  | WO 2008/028062 A2 (MOORE BENJAMIN & CO<br>[US]; FREIDZON YAKOV [US]; WU NING [US];<br>BOCHNIK M) 6 mars 2008 (2008-03-06)<br>* revendications; exemples *<br>-----                             | 1-24   | C08J3/07<br>C08L33/00<br>C08L25/04<br>C09D133/04 |
| X  | DATABASE WPI<br>Week 201159<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2011-L09041<br>XP002726760,<br>& JP 2011 168770 A (NIPPON SHOKUBAI CO<br>LTD) 1 septembre 2011 (2011-09-01)<br>* abrégé * | 1-24   |  |
| X  | EP 1 167 477 A1 (DAINIPPON TORYO KK [JP])<br>2 janvier 2002 (2002-01-02)<br>* revendications; exemples 5,6 *<br>-----  | 1-24   |  |
|  |  |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)          |
|  |  |  | C08F<br>C09D                                     |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur  |  |
| 8 juillet 2014   |  | Degrendel, Magali  |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS  |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  |  |  |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1361219 FA 788954**

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 **08-07-2014**

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<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2008028062 A2                                | 06-03-2008             | CA 2661823 A1                           | 06-03-2008             |
|   |                        | US 2008058473 A1                        | 06-03-2008             |
|   |                        | WO 2008028062 A2                        | 06-03-2008             |
| -----   |                        |   |                        |
| JP 2011168770 A                                 | 01-09-2011             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| EP 1167477 A1                                   | 02-01-2002             | EP 1167477 A1                           | 02-01-2002             |
|   |                        | ID 30536 A                              | 20-12-2001             |
|   |                        | JP 3654820 B2                           | 02-06-2005             |
|   |                        | JP 2002003778 A                         | 09-01-2002             |
|   |                        | SG 95654 A1                             | 23-04-2003             |
|   |                        | US 2002013405 A1                        | 31-01-2002             |
| -----   |                        |   |                        |