

**UTILISATION D'UN POLYMERE D'ACRYLATE DE 2-OCTYLE COMME
AGENT LIANT DANS UNE COMPOSITION DE REVETEMENT**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un polymère issu de la polymérisation de l'acrylate de 2-octyle et d'éventuellement au moins un autre monomère, comme agent liant dans ou pour la fabrication d'une composition de revêtement.

10

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Il est connu d'appliquer des peintures de type acrylique sur des surfaces, notamment des façades d'immeubles, non seulement pour les embellir et prévenir le dépôt de salissures, en particulier de poussière, mais aussi pour
15 les protéger contre l'infiltration d'eau de pluie. A cette fin, le revêtement doit pouvoir adhérer convenablement sur la surface, se déformer aisément sans risque de fissuration et ne pas présenter de caractère
20 collant.

Un exemple de composition pour peinture présentant le compromis de propriétés précité a été divulgué dans la demande EP 0 599 676. Cette composition renferme un
25 polymère issu de la polymérisation de trois monomères distincts, constitués en particulier d'un mélange d'acide (méth)acrylique, d'un ester d'acide (méth)acrylique, tel que l'acrylate de n-butyle, et d'un dérivé de benzophénone, et éventuellement d'un quatrième monomère
30 qui est le styrène.

Un autre type de composition pour peinture a été décrit dans le document US 2012/0121921. Il s'agit d'une composition de polymère ignifuge et résistante à l'eau, comprenant un liant polymère sous forme de latex, obtenu
5 par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, comprenant notamment l'acrylate de n-butyle, et de (méth)acrylate de tert-butyle.

Les composés acryliques, éventuellement associés au
10 styrène, présentent en outre l'avantage de permettre la formulation de peintures offrant une bonne résistance à la lumière et aux conditions climatiques. Toutefois, ils sont généralement produits à partir de propylène, qui est un sous-produit du raffinage du pétrole. Or, les
15 gisements de pétrole s'épuisent rapidement. Pour anticiper les difficultés d'approvisionnement liées à ces ressources, il serait souhaitable de pouvoir substituer ces composés acryliques par des composés obtenus à partir de sources de carbone d'origine renouvelable.

20 Pour satisfaire ce besoin, il a été proposé dans la demande WO 2012/084974 d'utiliser comme liant dans des peintures une dispersion de deux polymères vinyliques, renfermant au moins 10% en poids de monomères d'origine
25 renouvelable tels que l'acrylate de n-butyle. Il est indiqué que ce liant permet l'obtention d'une peinture flexible, séchant à basse température et non collante.

Toutefois, il est apparu à la Demanderesse que l'acrylate
30 de n-butyle ne renfermait pas suffisamment de carbone d'origine renouvelable et qu'il présentait un caractère plus hydrophile que des acrylates à chaîne longue tels que l'acrylate de 2-octyle.

Après de nombreuses recherches, la Demanderesse a démontré qu'il était possible de formuler une composition de revêtement sous forme de film, à base de polymère d'origine majoritairement renouvelable, laquelle composition présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques, et en particulier une flexibilité et un allongement convenables et une bonne cohésion, ainsi qu'un caractère suffisamment hydrophobe, en utilisant comme liant un homo- ou copolymère à base d'acrylate de 2-octyle.

Un tel composé a déjà été décrit, notamment, dans la demande WO 2012/038441 comme constituant d'un modifiant choc et dans les documents WO 2008/046000, WO 2009/079582, WO 2009/132098 et WO 2009/129087 comme constituant d'un adhésif sensible à la pression.

Dans le document US 4,983,454, une résine acrylique, à base d'acrylate de 2-octyle et d'autres monomères (méth)acryliques, préparée dans un solvant aqueux est utilisée comme revêtement formant barrière interposé entre, d'une part un substrat métallique recouvert d'une couche de peinture obtenue par électrodéposition, et d'autre part, une couche supérieure de peinture. La résine acrylique présente une température de transition vitreuse de -52°C et une élongation à la rupture à -20°C de 610%. Ce revêtement est présenté comme flexible, adhésif, et surtout capable d'absorber l'énergie pour protéger le matériau composite contre les chocs, ce dernier constituant avantageusement une peinture automobile.

La Demanderesse a maintenant découvert qu'il est possible d'utiliser l'acrylate de 2-octyle d'origine renouvelable

pour préparer un copolymère présentant des propriétés particulières bien adaptées pour former un liant dans des compositions de revêtement, ce revêtement ayant des propriétés identiques à celles obtenues avec des monomères issus de la pétrochimie.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation d'un polymère issu de la polymérisation de l'acrylate de 2-octyle d'origine renouvelable et d'éventuellement au moins un autre monomère, comme agent liant dans ou pour la fabrication d'une composition de revêtement.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

Dans cette invention, il est proposé d'utiliser un polymère particulier comme agent liant dans une composition de revêtement.

Par "revêtement", on entend, dans la présente description, une couche appliquée sur un substrat sous forme de film, d'épaisseur généralement comprise entre 50µm et quelques mm, à partir d'un polymère liant de Tg comprise entre -40°C et +40°C selon la loi de Fox, ledit film étant appliqué en une épaisseur suffisante pour modifier l'aspect du substrat, en particulier ses propriétés optiques, et/ou protéger sa surface, notamment contre les rayures, l'humidité, les salissures ou la lumière.

Le terme "composition de revêtement" n'englobe donc pas les compositions adhésives, destinées à améliorer les

propriétés adhésives du substrat. Il englobe en revanche les compositions de peinture, de mortier, d'enduit, de vernis et d'encre, sans que cette liste ne soit limitative.

5

En outre, dans cette description, l'expression "compris entre" s'entend comme incluant les bornes citées ainsi que toutes les valeurs intermédiaires, et l'expression « allant de à » s'entend comme excluant les bornes citées.

10

Le polymère utilisé selon l'invention comprend de l'acrylate de 2-octyle d'origine renouvelable.

15 Ce monomère est majoritairement, voire entièrement, issu de sources végétales et peut donc être considéré comme un matériau d'origine renouvelable, qui se caractérise par le fait que sa teneur en ^{14}C représente au moins 50%, de préférence au moins 60%, par exemple au moins 70%, voire
20 au moins 80%, de celle du CO_2 atmosphérique (selon la norme ASTM D6866). En d'autres termes, l'acrylate de 2-octyle contient au moins $0,6 \times 10^{-10}\%$ en masse de ^{14}C par rapport au carbone total, selon la norme ASTM D6866-06. La teneur en ^{14}C peut être mesurée suivant une méthode de
25 comptage par scintillation liquide et exprimée en désintégrations par minute par gramme de carbone, ou dpm/gC. La valeur de dpm/gC de l'acrylate de 2-octyle est généralement d'au moins $7,2 \pm 0,1$ dpm/gC.

30 L'acrylate de 2-octyle peut être préparé à partir de 2-octanol et d'acide acrylique, notamment en présence d'un catalyseur d'estérification du type acide comportant du soufre, tel que l'acide méthane sulfonique, et d'au moins

un inhibiteur de polymérisation. Alternativement, il peut être préparé par réaction de transestérification entre un acrylate léger tel que l'acrylate d'éthyle, et le 2-octanol. Le 2-octanol peut être lui-même issu du traitement de l'acide ricinoléique, dérivé d'huile de ricin, avec de l'hydroxyde de sodium, suivi d'une distillation pour éliminer l'acide sébacique. Un procédé de préparation d'acrylate de 2-octyle par estérification directe est notamment décrit dans la demande WO 2013/064775.

Le monomère précité peut être homopolymérisé, auquel cas le polymère utilisé selon l'invention est un homopolymère d'acrylate de 2-octyle. En variante, il peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère, de sorte que le polymère utilisé selon l'invention est un copolymère renfermant, avantageusement, de 1 à 80% en poids, préférentiellement de 25 à 75% en poids, et plus préférentiellement de 30 à 75%, voire de 50 à 70% en poids, d'acrylate de 2-octyle, par rapport au poids total du copolymère.

Par ailleurs, l'utilisation de monomères, eux-mêmes au moins en partie d'origine végétale et/ou animale, permet de consolider la nature bio-sourcée du copolymère contenant l'acrylate de 2-octyle.

Cet autre monomère peut notamment être choisi parmi : les monomères vinylaromatiques, tels que le styrène ; les nitriles éthyléniquement insaturés, tels que l'acrylonitrile ; les esters d'acides mono- et dicarboxyliques éthyléniquement insaturés, tels que l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle, les esters d'acide itaconique ;

les esters d'acide monocarboxylique et d'alcool vinylique ou allylique, tels que l'acétate de vinyle ; les acides mono- et dicarboxyliques et sulfoniques éthyléniquement insaturés, tels que l'acide (méth)acrylique, l'acide itaconique et les acides styrène sulfoniques ; les amides d'acides mono- et dicarboxyliques éthyléniquement insaturés, tels que l'acrylamide ; les N-vinyl lactames, tels que la N-vinyl pyrrolidone ; les N-vinyl amides ; les N,N-diallyl amines ; les N,N-diallyl-N-alkyl amines ; les hétérocycles azotés substitués allyle ou vinyle, tels que le N-vinyl imidazole et les vinyl- et allylpyridines ; et leurs mélanges. Des co-monomères préférés sont les esters d'acides mono et di-carboxyliques éthyléniquement insaturés, en particulier le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de n-butyle, les monomères vinylaromatique, plus particulièrement le styrène, et leurs mélanges.

D'autres monomères fonctionnels ou réticulants peuvent être avantageusement ajoutés à l'acrylate de 2-octyle avant polymérisation, en vue d'améliorer les propriétés de résistance chimique à l'eau ou à différents produits ménagers de la composition de revêtement. Ces monomères peuvent également améliorer les propriétés de barrière ou de résistance à l'encrassement de la composition de revêtement, ou encore améliorer les propriétés mécaniques du polymère telles que sa résistance à l'allongement. Parmi les monomères réticulants, on peut citer de façon non exhaustive la diacétone acrylamide en combinaison avec l'acide adipique bis-hydrazide, les monomères hydroxylés en combinaison avec les polyisocyanates, les (meth)acrylates siloxanés, les (méth)acrylates multi-fonctionnels, c'est-à-dire présentant plusieurs insaturations, et leurs mélanges. Parmi les monomères

fonctionnels, on peut citer de façon non exhaustive les (méth)acrylates d'acétoxy ethyle, les monomères porteurs de fonction(s) phosphate ou phosphonate, les monomères porteurs de fonction(s) uréido, les monomères porteurs de fonction(s) amine et leurs mélanges.

Les monomères constituant le polymère utilisé selon l'invention peuvent être polymérisés de manière classique, par exemple au moyen d'une polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse. Le pH de l'émulsion peut être tamponné pour être maintenu entre 4 et 7 pendant le procédé de polymérisation. Comme amorceurs radicalaires, on peut choisir ceux classiquement utilisés dans ce type de réaction, et notamment les amorceurs inorganiques tels que les persulfates d'ammonium, sodium et potassium, seuls ou en combinaison avec un agent réducteur destiné à abaisser la température de polymérisation, ou encore des amorceurs organiques tels que les hydroperoxydes de tert-butyle ou d'hydrogène activés par des agents réducteurs. En fonction des propriétés visées, un ou plusieurs agent(s) de transfert de chaîne pourront être ajoutés pendant le procédé afin d'obtenir la distribution de masses moléculaires voulue. La polymérisation peut être effectuée à une température de 0 à 150°C, de préférence de 30 à 100°C et par exemple de 50 à 90°C, pendant une durée de 4 à 6 heures, par exemple. Elle peut être conduite sous pression atmosphérique et/ou en présence d'un gaz inerte. Ce procédé de polymérisation résulte en un latex ayant avantageusement un taux de matières sèches compris entre 20 et 70% en poids et de préférence entre 35 et 60% en poids.

Le polymère obtenu a généralement une température de transition vitreuse (T_g), calculée grâce à la loi de Fox, comprise entre -40°C et $+40^{\circ}\text{C}$, de préférence allant de -30°C à $+30^{\circ}\text{C}$, plus préférentiellement comprise entre -10
5 et 10°C , voire entre -10 et 0°C .

Le polymère peut être obtenu selon un procédé en une seule étape, c'est-à-dire avec une alimentation continue en une composition monomérique unique, ou selon un
10 procédé multi-étapes mettant en œuvre différentes compositions monomériques, afin d'obtenir des particules présentant des domaines de T_g différents. Ce type de particules est désigné par particules du type cœur-écorce (core-shell) ou particules structurées. Dans ce cas, la
15 T_g moyenne des polymères obtenus à l'issue de chaque étape peut également être comprise entre -40°C et $+40^{\circ}\text{C}$ et de préférence allant de -30°C à $+30^{\circ}\text{C}$.

En plus de ce polymère, la composition de revêtement
20 utilisée selon l'invention contient de l'eau. Elle peut renfermer divers additifs choisis par exemple parmi : un ou plusieurs pigments ; une ou plusieurs charges pulvérulentes ; un ou plusieurs ajusteurs de pH, en particulier une ou plusieurs bases permettant de
25 neutraliser les monomères acides éventuellement copolymérisés avec l'acrylate de 2-octyle, telles qu'un hydroxyde alcalin (en particulier l'hydroxyde de sodium), l'ammoniaque ou une amine hydrosoluble ; un ou plusieurs agents dispersants et/ou mouillants, tels que les
30 polyphosphates de sodium, potassium ou ammonium et les sels d'acide naphthalène sulfonique ; un ou plusieurs agents épaississants, tels que la xanthane et les dérivés de cellulose ; un ou plusieurs agents anti-mousse ; un ou

plusieurs agents filmogènes ; un ou plusieurs agents anti-gel ; un ou plusieurs agents ignifugeants, notamment des composés organophosphorés ou de l'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium ; un ou plusieurs biocides ; et
5 leurs mélanges.

Les pigments peuvent en particulier être choisis parmi : les pigments inorganiques blancs ou colorés, tels que le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum,
10 le trioxyde d'antimoine, les oxydes de fer, l'ultramarine et le noir de carbone ; les pigments organiques, tels que les colorants azo, les indigoïdes et les anthraquinoïdes ; et leurs mélanges.

15 Les charges pulvérulentes peuvent notamment être choisies parmi : le carbonate de calcium ou de magnésium ; la silice ; les silicates, tels que le talc, le kaolin, le mica ; le sulfate de calcium, les aluminosilicates ; et leurs mélanges. Ces charges sont de préférence mises en
20 œuvre sous forme finement divisée.

En outre, en particulier dans le cas où elle est utilisée pour la fabrication d'un enduit, la composition de revêtement selon l'invention peut renfermer un liant
25 supplémentaire, en particulier une résine de silicone ou un silicate.

Les différents constituants de la composition de revêtement peuvent être mélangés de manière classique
30 pour l'homme du métier, dans leurs proportions habituelles. On préfère que le polymère soit ajouté, généralement sous forme de dispersion aqueuse (latex), dans une dispersion ou une pâte de pigments.

Le polymère sous forme de dispersion aqueuse représente généralement de 5 à 90% en poids, de préférence de 10 à 75% en poids, par rapport au poids total de la composition. En poids sec, le polymère représente généralement de 5 à 50% en poids, et de préférence de 20 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 Cette composition peut se présenter sous forme liquide ou semi-solide.

Elle a de préférence une concentration en extrait sec comprise entre 25 et 75% en poids et de préférence entre 15 35 et 65% en poids.

La composition utilisée selon l'invention peut être appliquée sur un substrat quelconque, notamment en bois, en métal, en verre, en ciment, en papier, en textile, en cuir, en plastique ou en brique, par tout moyen, et notamment à l'aide d'une brosse, d'un pinceau, d'un rouleau, d'un tampon, d'un pulvérisateur ou d'un aérosol, éventuellement après application sur le substrat d'un primaire d'adhérence.

25

Elle forme alors sur ce substrat un film à température ambiante ($<30^{\circ}\text{C}$), permettant de lui conférer les propriétés esthétiques recherchées et de le protéger, notamment contre l'humidité.

30

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui ont pour but d'illustrer

l'invention et non de limiter sa portée, définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

5

Exemple 1 : Préparation de dispersions de polymères

A. Mode opératoire général

10 1) Matières premières

Pour la préparation des polymères selon l'invention, on a utilisé les matières premières indiquées dans le Tableau 1 ci-dessous.

15 Tableau 1

Consti- tuant	Fonction	Nature chimique	Fournisseur
Emulsiflier ^R E30	Tensio- actif	Alcane sulfonate de Sodium	Rhodia
Disponil ^R FES77	Tensio- actif	Sulfate de sodium d'alcool gras éthoxylé (30% dans l'eau)	BASF
Disponil ^R A3065	Tensio- actif	Mélange d'alcools gras éthoxylés linéaires (65% dans l'eau)	BASF
Emulan ^R TO4070	Tensio- actif	Alcool gras éthoxylé (70% dans l'eau)	BASF

Tableau 1 (suite)

Consti- tuant	Fonction	Nature chimique	Fournisseur
AE2H	Monomère	Acrylate de 2-éthyl hexyle	Arkema
A2Oct	Monomère	Acrylate de 2- octyle	Arkema
ABu	Monomère	Acrylate de butyle	Arkema
MAM	Monomère	Méthacrylate de methylene	Arkema
AA	Monomère	Acide acrylique	Arkema
AMA	Monomère	Acide méthacrylique	Arkema
Acrylamide	Monomère	2-propénamide	Cytec
HPMA	Monomère	N(2-hydroxypropyl) méthacrilamide	BASF
HEMA	Monomère	Hydroxyéthyl méthacrylate	BASF
TEGDMA	Monomère	Triéthylène glycol diméthacrylate	BASF
Mallyl	Réticu- lant	Méthacrylate d'allyle	BASF
nDDM	Mercap- tan	N-dodécylmercaptan	Acros
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Peroxyde	Persulfate d'ammonium	Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₅	Réduc- teur	Métabisulfite de sodium	Prolabo
NaOH	Neutra- lisant	Hydroxyde de sodium	Prolabo
Acticide MBS	Biocide	Méthylisothiazoline (MIT) et Benzisothiazolinone (BIT)	Thor

La Tg des polymères a été calculée comme suit, selon la loi de Fox :

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$

5

où x représente la fraction massique du monomère considéré et Tg la température de transition vitreuse de son homopolymère. Dans les essais qui suivent, on a retenu les valeurs mentionnées dans le Tableau 2 ci-dessous :

10

Tableau 2

AE2H	Acrylate de 2-éthyl hexyle	-70°C
ABu	Acrylate de butyle	-54°C
A2Oct	Acrylate de 2- octyle	-49°C
MAM	Méthacrylate de méthyle	+105°C
AA	Acide acrylique	+106°C
AMA	Acide méthacrylique	+228°C

15

2) Installation

20

Les synthèses ont été effectuées dans un réacteur de 3 l (contenance interne) en verre, équipé d'une double enveloppe, muni d'une agitation efficace (vortex), d'un réfrigérant à triple flux, d'un contrôle et d'une régulation de la température matière. Le réacteur comportait le nombre de raccords d'introduction nécessaires à l'introduction séparée des différents composants, ainsi qu'une introduction dédiée à l'inertage

à l'azote de l'ensemble. L'étanchéité a été vérifiée avant chaque synthèse. L'installation était équipée d'un système permettant d'ajuster les débits d'introduction des composants. La température de la matière, ainsi que
5 les températures de la double enveloppe, ont été enregistrées et ajustées. La synthèse a été réalisée en semi-continu.

3) Méthodes de caractérisation des dispersions

10

a) Extrait sec (ES)

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

b) pH

15

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

c) Viscosité

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

20

d) Taille des particules

25

La taille des particules a été mesurée par Spectroscopie de Corrélacion de Photons (PCS), à l'aide d'un appareillage N4+ de Beckman Coulter. L'échantillon a été 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 a été mesurée à une température de 25°C, sous un angle de mesure de
30 90° et à une longueur d'onde du laser de 633 nm.

e) Température minimale de formation de film (TMF)

mesurée et attendue en fonction de la structuration ou non de la particule

La TMF des dispersions aqueuses a été mesurée selon la norme ISO 2115.

B. Synthèses réalisées

- 5 Une première dispersion de polymère, ci-après désignée par "Dispersion D1", a été préparée comme suit.

15 15,25g d'une solution à 40% d'Emulsifier E30, ont été solubilisés dans 1165,85g d'eau déminéralisée en pied de cuve. Le pH du pied de cuve était avantageusement inférieur à 3. La température du pied de cuve a été portée à 80°C.

Séparément, on a préparé une pré-émulsion en dispersant
15 44,38g d'Emulsifier E30 (40%) et 83,33g de Disponil FES 77 (30%) dans 865,04g d'eau déminéralisée sous bonne agitation.

On y a ajouté tour à tour et sous bonne agitation :

- 1007,5g de MAM
- 20 - 1462,5g d'A2Oct

La pré-émulsion ainsi formée était blanche et stable pendant au moins le temps de la polymérisation. Elle a été maintenue sous légère agitation.

25

Enfin, différentes solutions de catalyseurs ont été préparées comme suit.

- S1 : 1,25 g de persulfate d'ammonium ont été solubilisés dans 11,25g d'eau.
- 30 S2 : 1,50g de persulfate d'ammonium ont été solubilisés dans 148,50g d'eau.
- S3 : 1,25g de persulfate d'ammonium ont été solubilisés dans 123.75g d'eau.

S4 : 2g de métabisulfite de sodium ont été solubilisés dans 198g d'eau.

La polymérisation a été conduite de la manière suivante.

5

i) Ensemencement

Dans le pied de cuve renfermant la charge initiale, stable à 80°C, a été introduit, en vue de
10 l'ensemencement, 270,1 g de la pré-émulsion décrite plus haut. Une fois la température stabilisée à 80°C, 100% de la solution S1, de 12,5g, ont été ajoutés. Le maximum d'exothermie marquait la fin de cette étape. La taille de particule était d'environ
15 60nm et la conversion était supérieure à 70%.

ii) Polymérisation

On a introduit le reste de la pré-émulsion, ainsi
20 que 5g de Mallyl et 25g d'AA, durant 210 minutes, à une température de polymérisation de 82°C.
On a coulé parallèlement en 255 min la solution S2, soit 150g.

25 iii) Etape de consommation des monomères résiduels

La température a été maintenue pendant 15 minutes à 82°C. A la fin de la cuisson thermique, on a coulé séparément et parallèlement:

- 30
- en 45 mn, la solution S3, soit 125g
 - en 75 mn, la solution S4, soit 200g,

toujours à 82°C. Ce traitement redox a été suivi d'une cuisson à 82°C pendant 20 minutes avant refroidissement à température ambiante.

5 iv) Ajouts finaux

A 30-35°C, le latex a été neutralisé par addition de soude jusqu'à pH 8-9 avant d'y ajouter un biocide. Il a ensuite été ajusté en extrait sec et filtré sur
10 toile de 100µm. L'extrait sec final s'élevait à 47,6%.

On a obtenu une dispersion D1 comportant un polymère à base de MAM/A2Oct/AA/Mallyl dans les proportions
15 massiques 40.3 / 58.5 / 1 / 0.2, présentant une Tg Fox de 0°C.

La taille de particule finale était d'environ 130 nm, la viscosité était inférieure à 1000 mPa.s, la TMF mesurée
20 était de 5°C.

La liste des autres dispersions aqueuses préparées sur la base du même mode opératoire est présentée dans le Tableau 3 ci-dessous, avec indication des compositions
25 qui variaient d'un essai à l'autre.

Tableau 3

Monomères	Dispersion D2 (comparative)	Dispersion D3 (comparative)	Dispersion D4
MAM	41	46.05	36.45
A2Oct			60.6
ABu	56.05		
AE2H		51	
AMA	2.7	2.7	2.7
AA	0.25	0.25	0.25
TMF (°C)	0	+5	+5
Tg Fox (°C)	-3	-9	-1

Dans ces trois essais, 68,5 g d'acide méthacrylique ont été ajoutés à la pré-émulsion et le Mallyl a été remplacé
 5 par un agent de transfert, le nDDM, à raison de 0,025 part.

C. Caractérisation physico-chimique des dispersions

10 Les caractéristiques des dispersions D2 à D4 obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

	D2	D3	D4
Extrait sec (%)	50,0	54.8	55.1
pH après neutralisation	8	8	8,2
Viscosité à 20 tours/min (mPa.s)	120	1630	1750
Température (°C)	20	21	20
Mobile	1	2	3
Taille de particules (nm)	145	160	160
IP	0,05	0,001	0,007
TMF (°C)	0	5	5

Exemple 2 : Propriétés physiques

On a appliqué chaque dispersion obtenue à l'Exemple 1, sous forme de film, sur une plaque de polypropylène (800µm hum) avant de la sécher pendant 7 jours à 23°C, sous 50 % d'humidité relative.

Les tests suivants ont alors été réalisés :

Analyse mécanique dynamique (DMA) : On a utilisé un appareil Mettler DMA861e en mode cisaillement, avec un balayage en température de - 50°C à 200°C. La rampe de montée en température était de 3°C/min, la fréquence de 1 Hz.

Tests mécaniques : On a utilisé une machine de traction MTS réglée à une température de 23°C, une humidité relative de 50 %, une vitesse d'essai de 500 mm/min, avec une cellule de 50 N et une éprouvette en haltère.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5 suivant.

Tableau 5

Ech.	DMA			Traction à 500 mm/min à 23°C					
				Ctr rupt. (MPa)		Allong. Rupt. (%)		Mod. Young (MPa)	
	Tα (°C)	Tanδ	E' (Pa) à 100°C	Val.	ET	Val.	ET	Val.	ET
D2	18	2.14	1.6 x 10 ⁴	4.69	0.49	463	17	19	0.4
D3	23	1.84	2.3 x 10 ⁴	6.61	0.19	409	17	35	0.8
D4	20	1.93	1.5 x 10 ⁴	5.04	0.20	480	14	18	0.3

Il ressort de ce tableau que les écarts entre les dispersions testées sont extrêmement faibles, de sorte que les propriétés mécaniques et visco-élastiques des films sont considérées comme équivalentes. L'utilisation de plus grandes quantités d'A20ct ne les modifie pas.

Exemple 3 : Evaluation applicative

10 a. Formulation des vernis

On a formulé des vernis en utilisant les matières premières identifiées dans le Tableau 6 ci-dessous.

15 Tableau 6

Consti- tuant	Fonction	Nature chimique	Fournisseur
AQUAFLOW NHS 300	épaississant	polyéther polyacétal hydrophobiquement modifié (HMPAPE)	ASHLAND
AQUAFLOW NMS 450	épaississant	polyéther polyacétal hydrophobiquement modifié (HMPAPE)	ASHLAND
FOAMSTAR A38	antimousse	polymère	COGNIS BASF

Les dispersions préparées à l'Exemple 1 ont été formulées sous forme de vernis (extrait sec volumique à 35%) ayant les compositions suivantes :

Vernis V1 :

Constituant	Poids (g)	Volume (mL)
Dispersion D2	145.13	136.92
AQUAFLOW NHS 300	8.76	8.42
AQUAFLOW NMS 450	4.98	4.83
EAU	41.04	41.04
FOAMSTAR A38	0.10	0.10
Total	200.00	191.31

Vernis V2 :

Constituant	Poids (g)	Volume (mL)
Dispersion D3	132.10	124.62
AQUAFLOW NHS 300	8.70	8.37
AQUAFLOW NMS 450	4.94	4.8
EAU	54.16	54.16
FOAMSTAR A38	0.10	0.10
Total	200.00	192.05

5 Vernis V3 :

Constituant	Poids (g)	Volume (mL)
Dispersion D4	132.62	125.11
AQUAFLOW NHS 300	8.70	8.37
AQUAFLOW NMS 450	4.95	4.80
EAU	53.63	53.63
FOAMSTAR A38	0.10	0.10
Total	200	192.02

b. Evaluation de la résistance à l'eau

Les vernis V1 à V3 ci-dessus ont été appliqués sur une
 10 plaque de verre (200µm hum) et séchés pendant 7 jours à
 23°C, 50% HR.

A l'issue des 7 jours, une goutte d'eau a été déposée en surface du film de vernis et laissée en contact avec celui-ci pendant 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 8 heures puis 24 heures. Le blanchiment du film au contact de l'eau a alors été évalué selon l'échelle de cotation suivante : 0 = aucun blanchiment, 1 = léger blanchiment, 2 = blanchiment moyen, 3 = blanchiment intense.

10

Vernis :		V1	V2	V3
Résistance à l'eau	Temps de contact			
	15 minutes	0	0	0
	30 minutes	1	0	1
	1 heure	1	0	1
	2 heures	2	1	2
	8 heures	3	2	2
	24 heures	3	2	2

Comme on le voit, le vernis V3 (formulé à partir de la dispersion D4 qui contient le monomère A2OCT bio-sourcé) présente une résistance à l'eau équivalente au vernis V1 qui est formulé avec la dispersion D2 ne contenant pas de monomère bio-sourcé.

Exemple 4

Trois autres dispersions aqueuses ont été préparées selon le même mode opératoire indiqué à l'exemple 1. Les compositions et caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 7 ci-après :

Tableau 7

Monomères	Dispersion D5	Dispersion D6	Dispersion D7 Comp
MAM	49.5	32.59	1
A2Oct	49.5	64.05	95.69
AA	1		1.31
HPMA		1.13	
HEMA			2
Acrylamide		2.04	
TEGDMA		0.18	
TMF (°C)	+17	0	0
Tg Fox (°C)	+4	-20	-56
Extrait sec, %	48.3	56,0	56,2
pH après neutralisation	8.2	7,4	8,4

5 Les tests mécaniques, tels que décrits à l'exemple 2 ont été appliqués à ces 3 dispersions, ainsi que des tests de traction à 5 mm/min réalisés à -20°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8 ci-après.

10 Ces essais montrent que les dispersions D5 et D6 présentent une elongation à la rupture très faible à -20°C comparativement à la dispersion D7 qui a une Tg de -56°C.

Tableau 8

Ech.	DMA			Traction à 500 mm/min à 23°C					
				Ctr rupt. (MPa)		Allong. Rupt. (%)		Mod. Young (MPa)	
	T α (°C)	Tan δ	E' à 100°C (Pa)	Val.	ET	Val.	ET	Val.	ET
D5	33	2,10	16,5 $\times 10^4$	12	1,6	214	29	259	11
D6	13	1,48	36,3 $\times 10^4$	5,41	0,35	834	53	1,1	0,01
D7 comp	-27	2,02	1,26 $\times 10^4$	Impossible à déterminer					
				Traction à 5 mm/min à -20°C					
				Ctr rupt. (MPa)		Allong. Rupt. (%)		Mod. Young (MPa)	
				Val.	ET	Val.	ET	Val.	ET
D5				34	6	3,5	0,6	1020	63
D6				22	0,1	207	7	419	16
D7 comp				2,1	0,09	> 1100	-	1,1	0,2

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un polymère issu de la polymérisation de l'acrylate de 2-octyle d'origine renouvelable et
5 d'éventuellement au moins un autre monomère, comme agent liant dans ou pour la fabrication d'une composition de revêtement, caractérisée en ce que le polymère a une température de transition vitreuse (Tg), calculée par la loi de Fox, comprise entre -40°C et +40°C.
- 10
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit autre monomère est choisi parmi : les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ; les nitriles éthyléniquement insaturés, tels que
15 l'acrylonitrile ; les esters d'acides mono- et dicarboxyliques éthyléniquement insaturés, tels que l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de méthyle, les esters d'acide itaconique ; les esters d'acide monocarboxylique et d'alcool vinylique
20 ou allylique, tels que l'acétate de vinyle ; les acides mono- et dicarboxyliques et sulfoniques éthyléniquement insaturés, tels que l'acide (méth)acrylique, l'acide itaconique et les acides styrène sulfoniques ; les amides d'acides mono- et dicarboxyliques éthyléniquement
25 insaturés, tels que l'acrylamide ; les N-vinyllactames, tels que la N-vinyl pyrrolidone ; les N-vinylamides ; les N,N-diallylamines ; les N,N-diallyl-N-alkylamines ; les hétérocycles azotés substitués allyle ou vinyle, tels que le N-vinyl imidazole et les vinyl- et allylpyridines ; et
30 leurs mélanges.
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit autre monomère est choisi parmi les esters

d'acides mono et di-carboxyliques éthyléniquement insaturés, en particulier le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de n-butyle, les monomères vinylaromatique, plus particulièrement le styrène, et leurs mélanges.

5

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère a une température de transition vitreuse (Tg), calculée par la loi de Fox, allant de -30°C à +30°C, plus
10 préférentiellement comprise entre -10 et +10°C voire entre 0 et -10°C.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère est un
15 copolymère renfermant, de 30 à 75%, et plus préférentiellement de 50 à 70% en poids, d'acrylate de 2-octyle, par rapport au poids total du copolymère.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
20 1 à 5, caractérisée en ce que la composition de revêtement est une composition de peinture, de mortier, d'enduit, de vernis ou d'encre.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
25 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère représente, en poids sec, de 5 à 50% en poids, et de préférence de 20 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.