



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34105 B1** (51) Cl. internationale : **C09D 7/00; C09D 7/12**
- (43) Date de publication : **05.03.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **35273**
- (22) Date de Dépôt : **28.09.2012**
- (30) Données de Priorité : **27.04.2010 EP 10161203.4 ; 27.04.2010 US 61/328,383**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2011/056491 22.04.2011**
- (71) Demandeur(s) : **AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V., VELPERWEG 76 NL-6824BM ARNHEM (NL)**
- (72) Inventeur(s) : **WHEELER, Stephen, Arthur ; BARCOCK, Richard ; PEARCE, Colin ; JEFFERSON, Gary ; WOODS, Anthony, David ; EMMETT, Simon, Nicholas ; PEREZ-AMOROS, Javier**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**

(54) Titre : **REVÊTEMENTS AMÉLIORÉS À FAIBLE TENEUR EN DIOXYDE DE TITANE**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne une composition aqueuse de revêtement ayant une concentration pigmentaire volumique (PVC) de 78 à 85 % et comprenant, sur la base du volume total de solides dans le revêtement sec, sauf mention contraire : a) des particules de pigment opacifiantes comprenant i) de 3 à 10 % de dioxyde de titane, ii) de 0 à 20 % de particules polymères creuses; b) des particules de charge non opacifiantes comprenant i) du carbonate de calcium et de magnésium et/ou ii) du carbonate de calcium et/ou iii) de la syéline néphélinique et/ou iv) du kaolin, la somme i)+ii)+iii)+iv) allant de 40 à 80 % et iv) valant de 0 à 20 %; c) des particules de liant polymère dont la température de transition vitreuse (Tg) calculée selon Fox varie de 5 à 25 °C et ayant une valeur acide de 15 à 65 mg KOH/g de polymère, lesdites particules polymères étant dérivées de monomères acryliques et comprenant également éventuellement du styrène et/ou des dérivés du styrène; d) un dispersant ayant un poids moléculaire en masse moyen de 3500 Daltons au moins, ledit dispersant étant choisi en fonction du fait que le besoin en dispersant d'un mélange des

particules opacifiantes a) autres que les particules polymères creuses et des particules de charge b) soit supérieur à 0,35 % en masse, sur la base de la masse du dioxyde de titane et des particules de charge; e) un solvant coalescent fugitif, ladite composition étant dépourvue de solvant coalescent non fugitif.

Abrégé

Une composition de revêtement aqueuse ayant une concentration volumique pigmentaire (PVC) de 78 à 88% comprenant, sur la base du volume total de solides dans le revêtement sec sauf indication contraire,

- 5 a) des particules de pigment opacifiantes comprenant
- i) de 3 à 10% de dioxyde de titane
 - ii) de 0 à 20% de particules polymères creuses
- b) des particules de charge non opacifiantes comprenant
- i) du carbonate de calcium et de magnésium et/ou
 - 10 ii) du carbonate de calcium et/ou
 - iii) de la syénite néphélinique et/ou
 - iv) du kaolin
- où i)+ii)+iii)+iv) = 40 à 80% et iv) est 0 à 20%
- c) des particules de liant polymère dont la température de transition vitreuse (Tg)
- 15 calculée selon Fox varie de 25 à 70°C et ayant une valeur acide de 15 à 65mg KOH/g de polymère et où les particules polymères sont dérivées de monomères acryliques et comprenant aussi éventuellement du styrène et/ou des dérivés du styrène
- d) un dispersant ayant un poids moléculaire moyen en poids de 3500 Daltons au moins
- 20 e) un solvant coalescent fugitif
- où la composition est dépourvue de solvant coalescent non fugitif.

Nombre de lignes : 1800

25

(TRENTE PAGES)

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
P. P. SABA & CO., Casablanca

34105B1
05 MARS 2013

Pv/35273

Revêtements améliorés à faible teneur en dioxyde de titane

Cette invention concerne des compositions de revêtement pigmenté à teneur énergétique réduite, notamment des peintures pigmentées à lustre doux à moyen, également connues par peintures mates ou à lustre doux. En particulier, l'invention concerne des peintures ayant une concentration volumique pigmentaire de 78 à 88% et ayant un lustre inférieur à 30% quand mesuré à 85°.

Les peintures pigmentées de couleur pâle contiennent habituellement des niveaux élevés de dioxyde de titane, TiO_2 , ceci étant dû au fait que de tels tons pastel sont essentiellement blancs additionnés d'une petite quantité de couleur non blanche. Le dioxyde de titane est la meilleure source de blancheur en raison de son indice de réfraction élevé par rapport aux liants typiques utilisés dans les peintures.

Malheureusement, le TiO_2 nécessite de grandes quantités d'énergie pour son extraction du sol et sa purification ultérieure. En effet, dans les peintures connues à concentration volumique pigmentaire (PVC) élevée de couleur pastel/pâle, telles les blancs mats et les tons pâles mats tels décrits ci-dessous, la teneur élevée en TiO_2 (habituellement de 10 à 20vol%) utilisée pour obtenir la couleur et l'opacité souhaitées est le facteur principal contribuant à la teneur énergétique totale de la peinture.

La teneur énergétique signifie l'énergie requise pour extraire, raffiner et fabriquer les ingrédients constitutifs de la peinture ; et l'énergie requise pour fabriquer la peinture en soi.

Puisque la majeure partie de l'énergie est produite en brûlant un combustible fossile, une teneur énergétique élevée produit habituellement des émissions élevées de dioxyde de carbone, c'est pourquoi on a recours à la mesure alternative du 'CO₂ intégré' pour indiquer la teneur énergétique.

L'effet négatif de telles émissions sur l'environnement mondial, notamment le changement climatique, est généralement accepté par les observateurs les plus sérieux. D'où on a besoin de réduire l'énergie consommée dans la production de telles peintures.

A cette fin, une approche consiste à réduire la teneur en TiO_2 de la peinture. Toutefois, ceci réduit simplement l'opacité du revêtement séché et, bien que chaque revêtement de peinture séchée ait une teneur énergétique réduite, des revêtements additionnels sont nécessaires pour obtenir l'opacité souhaitée. Par conséquent, tout avantage est perdu ou, du moins, significativement réduit. D'autres approches remplacent le TiO_2 ,
5 en entier ou en partie, par des charges de pigment comme la chaux. Bien que de telles charges nécessitent moins d'énergie que le TiO_2 pour l'extraction et le raffinage, l'indice de réfraction inférieur de telles charges est très proche des liants utilisés dans la peinture. Pour cette raison, elles ne diffusent pas la lumière aussi bien que le TiO_2
10 et, afin de compenser la quantité réduite de TiO_2 , une quantité additionnelle de charge doit être ajoutée à la peinture pour obtenir la bonne couleur et opacité. Toutefois, ceci élève la concentration volumique pigmentaire (PVC) davantage, éventuellement d'un degré tel que l'air est piégé dans le film de peinture séchée. Bien que ceci renforce l'opacité, il occasionne habituellement aussi une mauvaise résistance à
15 l'abrasion humide.

Une solution envisageable consiste à utiliser l'argile calcinée puisque celle-ci présente une bonne opacité et est moins nocive à la résistance à l'abrasion. Toutefois, la fabrication de l'argile calcinée nécessite de chauffer l'argile à 1000°C consommant ainsi de grandes quantités d'énergie. Il est clair que cette solution ne permet pas de
20 réaliser des économies énergétiques importantes et, par conséquent, n'est pas une option préférée.

Le brevet américain US 4,277,385 révèle des compositions de peinture ayant une concentration volumique pigmentaire (PVC) comprise entre 75 et 85% et stipule que, pour éviter une fissuration des films de peinture à haute concentration volumique
25 pigmentaire (PVC), la formulation doit être dépourvue de pigments inorganiques non opacifiants (un autre nom pour charges) sensiblement en les remplaçant par des particules de polymère solide ne formant pas de films. Toutefois, aucune tentative n'est faite pour minimiser la teneur en TiO_2 dans ces formulations et le problème de teneur énergétique élevée et d'émissions élevées de CO_2 reste toujours irrésolu.

30 La demande de brevet européen EP 0113435 décrit une peinture aqueuse ayant une teneur réduite en TiO_2 avec une concentration volumique pigmentaire (PVC) de 20 à 80%. Il décrit l'emploi de mélanges contenant des perles vésiculeuses pigmentées de

polymère et de grandes particules opaques de polymère ayant des microvides- mais pas de pigments- pour remplacer le TiO_2 tout en maintenant la résistance à l'abrasion/brunissement. Toutefois, comme souligné dans cette demande, les perles vésiculeuses pigmentées de polymère contiennent du TiO_2 et amplifient ainsi

5 considérablement la teneur en TiO_2 . Ceci contribue faiblement sinon nullement à réduire la teneur énergétique totale de la peinture.

Les perles vésiculeuses pigmentées de polymère sont des particules de polymère contenant à la fois du TiO_2 et des microvides.

Par conséquent, on a besoin de compositions de peinture améliorées ayant une

10 concentration réduite en TiO_2 et, par conséquent, une faible teneur énergétique tout en présentant une bonne opacité et une bonne résistance à l'abrasion humide.

De là, l'invention concerne une composition aqueuse de revêtement pigmenté ayant une concentration volumique pigmentaire (PVC) de 78 à 88% et contenant, sur la base du volume total de solides dans le revêtement sec sauf indication contraire,

15 a) des particules de pigment opacifiantes comprenant

i) de 3 à 10% de dioxyde de titane

ii) de 0 à 20% de particules polymères creuses

b) des particules de charge non opacifiantes comprenant

i) du carbonate de calcium et de magnésium et/ou

20 ii) du carbonate de calcium et/ou

iii) de la syénite néphélinique et/ou

iv) du kaolin

où i)+ii)+iii)+iv) = 40 à 80% et iv) est 0 à 20%

c) des particules de liant polymère dont la température de transition vitreuse (T_g) calculée selon Fox varie de 25 à 70°C et ayant une valeur acide de 15 à 65mg KOH/g de polymère et où les particules polymères sont dérivées de monomères acryliques et

25 comprenant aussi éventuellement du styrène et/ou des dérivés du styrène

d) un dispersant ayant un poids moléculaire moyen en poids de dispersant de 3500 Daltons au moins.

30

e) un solvant coalescent fugitif
où la composition est dépourvue de solvant coalescent non fugitif.

De préférence, la concentration volumique pigmentaire varie de 79 à 85, de préférence davantage de 80 à 85, de préférence davantage même de 80 à 84 et le mieux de 81 à 83%. Toute différence entre la PVC effective et la somme de a) et b) est compensée par d'autres charges de pigment non opacifiantes comme défini ci-dessous.

De préférence, les particules de pigment opacifiantes sont blanches.

De préférence davantage, les particules de pigment opacifiantes sont constituées de TiO_2 et de particules polymères creuses. De préférence davantage même, les particules de pigment opacifiantes sont constituées de TiO_2 uniquement. Le TiO_2 produit par le procédé au chlorure bien connu est préféré dans cette invention puisqu'il nécessite moins d'énergie pour la fabrication et introduit ainsi moins de CO_2 intégré au revêtement.

De préférence, le dioxyde de titane est la forme rutile puisque l'anatase est un diffuseur moins efficace et une quantité supérieure est alors requise pour réaliser le même degré d'opacité.

De préférence, le TiO_2 constitue 3 à 9, de préférence davantage 3 à 8, de préférence davantage même 5 à 8, de préférence davantage aussi 6 à 8, de préférence davantage toujours 5 à 7 et le mieux 6 à 7% en vol de la composition.

Les particules polymères creuses, préférablement sphériques, peuvent également être utilisées pour produire une opacité blanche. De telles particules adéquates contiennent un vide constituant 30 à 50% en vol de la particule. De telles particules sont en forme de dispersions aqueuses connues sous le nom de commerce Ropaque™. Toutefois, la composition contient préférablement moins que 10% en volume de tels pigments polymères blancs sphériques creux car ils contribuent significativement à la teneur énergétique de la peinture. En plus, ils tendent à conférer au film de peinture sec un brillant indésirable après séchage. De préférence davantage, la composition est dépourvue de telles particules polymères creuses.

De même, un pigment blanc, l'argile calcinée, peut être utilisé comme substitut partiel du TiO_2 . Toutefois, puisque la production d'argile calcinée consomme beaucoup d'énergie, il faudrait prendre soin à limiter la quantité d'argile calcinée utilisée dans la formulation. Afin de faire des économies d'énergie maximales, il est préférable que la composition de revêtement soit dépourvue d'argile calcinée. Néanmoins, on peut utiliser une quantité d'argile calcinée atteignant de préférence 30vol%, de préférence davantage de 5 à 20vol% et le mieux de 10 à 15vol%. Les perles vésiculeuses pigmentées de polymère sont préférablement évitées aussi.

10 Bien sûr, des pigments opacifiants colorés de teinte différente peuvent également être ajoutés aux compositions de la présente invention, en plus des autres particules de pigment opacifiantes, afin de produire des couleurs pastel/pâles comme discuté de façon plus détaillée ci-dessous.

Les particules de charge non opacifiantes désignent des particules inorganiques ayant un indice de réfraction qui est le même que ou semblable à celui du liant polymère. Puisque le pouvoir opacifiant d'un matériau particulaire est une conséquence de la différence de l'indice de réfraction du matériau et du milieu dans lequel il est dispersé et de sa taille particulaire, de telles charges sont considérées essentiellement comme des non-opacifiants, voir les pages 35 à 37, Paint and Surface Coatings - theory and practice rédigé par R.Lambourne et publié par John Wiley and Sons. Cela ne revient pas à dire qu'elles ne contribuent nullement à l'opacité mais plutôt que toute contribution est petite par comparaison au TiO_2 .

Habituellement, les charges ne sont pas purement blanches et peuvent conférer au revêtement une certaine teinte grise ou jaune.

25 Les exemples adéquats de particules de charge non opacifiantes comprennent le carbonate de calcium et de magnésium, le carbonate de calcium, la syénite néphélinique, le kaolin, le talc, la silice, la silice à diatomées, le mica et le sulfate de calcium. De préférence, les particules de charge non opacifiantes sont sélectionnées du groupe comprenant le carbonate de calcium et de magnésium, le carbonate de calcium, la syénite néphélinique et le kaolin. De préférence, les particules de charge non opacifiantes sont sélectionnées de la liste comprenant le carbonate de calcium et de magnésium, le carbonate de calcium, la syénite néphélinique et le kaolin. De

préférence davantage même, elles sont sélectionnées du groupe comprenant le carbonate de calcium et de magnésium, le carbonate de calcium et le kaolin.

Le minéral connu par dolomite est une source économe et efficace de carbonate de calcium et de magnésium, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La dolomite est une source préférée de carbonate de calcium et de magnésium à utiliser dans la présente invention. Elle se présente en forme de poudre de tailles particulières moyennes différentes.

Les formes adéquates de carbonate de calcium comprennent la calcite notamment la calcite précipitée. Socal P3 est un exemple de carbonate de calcium précipité adéquat, en forme de calcite. Un carbonate de calcium broyé adéquat est Omyacoat 850 OG.

10 La syénite néphélinique peut être utilisée pour remplacer, partiellement ou entièrement, le carbonate de calcium.

Le kaolin, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, est un genre d'argile. L'ajout de kaolin en dessus de 20vol% à la composition (sur la base du revêtement sec) produit une mauvaise résistance à l'abrasion humide. Par ailleurs, à de tels niveaux élevés de kaolin, la viscosité du revêtement est trop élevée pour permettre une application aisée par des techniques d'application conventionnelles – comme les rouleaux ou les pinceaux – et permettre un écoulement de peinture qui produit un fini lisse acceptable. Avantageusement, la quantité de kaolin doit varier de 0.5 à 20, de préférence davantage de 5 à 15 et le mieux de 6 à 12vol%.

20 De préférence, les particules de charge non opacifiantes constituent de 60 à 75, de préférence davantage de 65 à 75 et le mieux de 66 à 73vol% du revêtement sec.

Avantageusement, de 20 à 50% du volume total de solides dans le revêtement sec doit être constitué de particules de charge ayant une taille particulière moyenne d_{50} de ≤ 2 microns. Ceci garantit que les particules de TiO_2 soient suffisamment espacées de telle sorte que la dispersion est efficace et, par conséquent, l'opacité optimisée.

25 Les tailles particulières des charges sont indiquées par diamètres d_{50} . Ceci signifie que 50% des particules en volume sont en dessous de ce diamètre.

Le liant comprend une dispersion aqueuse de particules de liant polymère, souvent désigné par latex. De préférence davantage, de telles dispersions sont préparées par des procédés de polymérisation en émulsion.

5 A des fins de simplification, le terme 'polymère' dans ce mémoire descriptif est utilisé pour couvrir des homopolymères et des copolymères comprenant deux variants monomères ou plus.

Le polymère comprenant les particules de liant est préférablement un polymère styrène-acrylique ou un acrylique pur.

10 Un acrylique pur signifie que le polymère est dérivé uniquement de monomères sélectionnés parmi les esters d'acide acrylique et d'acide méthacrylique et les acides eux-mêmes.

Styrène-acrylique signifie qu'un styrène et/ou ses dérivés copolymérisables sont copolymérisés dans le polymère. De tels dérivés de styrène adéquats comprennent α -méthylstyrène et vinyltoluène.

15 On préfère les particules de polymère styrène-acrylique puisque celles-ci nécessitent la moindre quantité d'énergie pour leur production par comparaison aux acryliques purs et, le mieux, le liant polymère dans la présente invention est dérivé du styrène, de l'acrylate de butyle et d'un acide copolymérisable. Le mieux, l'acide copolymérisable est l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique.

20 De préférence, la teneur en liant du revêtement varie de 5 à 20%, de préférence davantage de 5 à 15 et le mieux de 8 à 15% sur la base du volume de solides.

Les monomères acryliques appropriés incluent des alkylesters d'acide acrylique ou méthacrylique comme le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, 25 l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de décyle, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobornyle, les hydroxyalkylesters des mêmes acides comme l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

La valeur acide du polymère varie préférentiellement de 15 à 60, de préférence davantage de 15 à 55, de préférence davantage même de 15 à 45 et le mieux de 16 à 30mg KOH/g de polymère non-vol. Une valeur acide inférieure à 15mg KOH/g de polymère produit une peinture sèche ayant une mauvaise résistance à l'abrasion humide, tandis
5 qu'une valeur supérieure à 65 mg KOH/g de polymère tend à dégrader la résistance à l'abrasion humide de la peinture sèche.

La valeur acide varie en copolymérisant des monomères fonctionnels acides dans le polymère constituant les particules. De tels monomères appropriés incluent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide maléique ou son anhydride. De préférence,
10 l'acide utilisé est l'acide acrylique.

Les polymères de taille particulaire moyenne ne dépassant pas 0.3 μm sont préférés comme ils sont meilleurs à lier ensemble les composants particulaires de la composition.

De préférence, la taille particulaire moyenne des particules de polymère varie de 0.05 à 0.30 μm , de préférence davantage de 0.07 à 0.15 μm et le mieux de 0.08 à 0.14 μm .
15 Le nombre désigne le diamètre des particules. Une taille particulaire inférieure est préférée car elle produit une résistance améliorée à l'abrasion humide, qui est particulièrement importante avec la PVC élevée de la présente invention.

La température de transition vitreuse, T_g , du liant polymère peut être ajustée par le
20 choix des monomères et des quantités relatives de chaque monomère constituant le polymère.

De préférence, la T_g varie de 26 à 70°C, de préférence davantage de 26 à 55°C, de préférence davantage même de 26 à 45°C et le mieux de 27 à 35°C.

Pour dissiper tout doute, toute référence à une T_g dans ce mémoire descriptif est à une
25 T_g calculée selon Fox sauf indication contraire.

Lorsque des polymères ayant une T_g élevée sont utilisés, une quantité supérieure de solvant coalescent et/ou plastifiant est nécessaire pour permettre la formation d'un film de revêtement cohérent à la température ambiante normale de 20 à 25°C approximativement. Des polymères ayant une T_g inférieure sont préférés puisque

ceux-ci peuvent former des films efficacement avec des niveaux réduits de solvants, maintenant à la fois la teneur en composés organiques volatils de la peinture et la teneur énergétique de la peinture à un minimum.

5 Les dispersants des pigments contiennent généralement une partie hydrophile et une partie hydrophobe et, en fonction de la nature du milieu de dispersion et de la surface du pigment, une partie affichera une meilleure affinité pour la surface du pigment et l'autre partie pour le milieu de dispersion. De cette façon, on produit une dispersion stable de pigments dispersée dans le milieu.

10 Dans la présente invention, le dispersant doit disperser et stabiliser les pigments opacifiants non polymères (notamment tout pigment coloré) et les particules de charge non opacifiantes. Le poids moléculaire moyen en poids du dispersant doit être 3500 Daltons au moins, de préférence 4000 au moins, de préférence davantage 5000 et le mieux 6000 Daltons. La limite supérieure du poids moléculaire moyen en poids est
15 préférablement 50000 Daltons, de préférence davantage 40000, de préférence davantage même 30000, de préférence davantage toujours 20000 et le mieux 15000 Daltons. Le meilleur poids moléculaire moyen en poids du dispersant varie de 3500 à 20000 Daltons.

20 Les dispersants adéquats à utiliser dans la présente invention incluent Orotan™ 681, Orotan™ 731 et Orotan 2002, Dispex HDN (un sel de sodium hydrophobe d'un copolymère acrylique), Dispex N40 (un sel de sodium d'un polymère acrylique) ; chacun ayant un poids moléculaire supérieur à 3500 Daltons.

Les couleurs pastel sont habituellement produites en ajoutant de petites quantités de divers pigments colorés, en forme d'une dispersion concentrée (également connus par colorants ou agents de nuançage), à une peinture blanche.

25 Afin de réaliser la résistance à l'abrasion souhaitée, il est important que le solvant coalescent soit fugitif, dans le sens qu'il doit quitter le film de peinture. En fonction du solvant et de la composition polymère du liant, ceci peut se passer très rapidement ou peut durer quelques jours. A titre indicatif, nous avons trouvé qu'un revêtement
30 comme celui de l'exemple 1 de l'invention (2wt% de Texanol dans de la peinture liquide) contient uniquement 0.06wt% de Texanol dans le film après 24 heures de

séchage dans des conditions ambiantes et uniquement 0.01wt% après six jours supplémentaires.

De préférence, le solvant coalescent fugitif est capable de réduire la température de transition vitreuse (Tg) calculée selon Fox du polymère de -10 à -80°C, de préférence
 5 davantage de -10 à -60°C, de préférence davantage même de -10 à -40°C et le mieux de -10 à -20°C. La réduction est préférablement réalisée en utilisant jusqu'à 4wt%, de préférence davantage jusqu'à 3wt%, de préférence davantage aussi jusqu'à 2wt%, de préférence davantage même jusqu'à 1% et le mieux jusqu'à 0.5wt% sur la base de la formulation liquide.

10 L'ampleur de la réduction due au solvant coalescent de la Tg calculée selon Fox d'un polymère particulier peut être calculée d'après l'équation 1 :

$$1/T_g = V_p/T_{g_p} + \alpha V_s/T_{g_s} \quad \text{équation 1}$$

où T_{g_p} et T_{g_s} sont la température de transition vitreuse du polymère et du solvant
 15 respectivement

T_g est la température de transition vitreuse du système plastifié

V_p et V_s sont les fractions volumiques du polymère et du solvant respectivement

α est un facteur tenant compte des petits changements du pouvoir plastifiant et est supposé être 1 aux fins de cette invention.

20 Les solvants coalescents fugitifs adéquats incluent Lusolvan™ FBH (ester diisobutylique d'un mélange d'acides dicarboxyliques), Lusolvan™ PP (ester diisobutylique d'un mélange d'acides dicarboxyliques), Loxanol™ EFC 300 (ester linéarique), Buty Carbitol™, Butyl Cellosolve, Dowanol™ EPh (éther phénylique d'éthylèneglycol), Dowanol™ PPh (éther phénylique du propylèneglycol), Dowanol™
 25 TPnB (éther n-butylique du tripropylèneglycol), ™Dowanol DPnB, DBE_9™ (un mélange de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle raffinés), Eastman DB™ solvent, Eastman EB™ (éther monobutylique d'éthylèneglycol), Texanol™ (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate), Dapro™ FX 511, Velate™ 262, Arcosolve™ DPNB, Arcosolve™ TPnB et l'alcool benzylique.

30

Une liste de solvants et de leurs températures de transition vitreuse peut être trouvée dans l'article 'An Applied Approach to Film Formation' de JW Taylor and TD Klots, présenté au 29^{ème} Annual Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium.

Certaines températures de transition vitreuse représentatives des solvants sont

5 énumérées ci-dessous :

Pamolyn™ 300 -80°C

Texanol™ -84°C

Arcosolv™ PtB -88°C

Carbitol™ Acetate -95°C

10 Butyl carbitol™ acetate -100°C

Les épaississants sont utilisés dans les compositions de revêtement pour contrôler la viscosité et le profil rhéologique des compositions. Les modificateurs de rhéologie adéquats à utiliser dans la présente invention comprennent les types de

15 carboxyméthylcellulose comme Blanose™ 731; d'hydroxyéthylcellulose comme

Natrosol™ 250 et Tylose™ catégories H ; d'hydroxyéthylcellulose à modification hydrophobe comme Natrosol™ plus et Tylose™ catégories HX ;

d'éthylhydroxyéthylcellulose et de méthylhydroxyéthylcellulose comme

Beromocoll™ catégories EHM ; des épaississants associatifs synthétiques non

20 ioniques (NSAT) comme Acrysol™ RM825, Acrysol™ SCT 275, Acrysol™

RM2020, Aquaflow™ NHS300, Coapur™ 830W, Rheolate™ 450, Bermocol™

catégories PUR ; des épaississants à base d'une émulsion gonflable dans un alcali à

modification hydrophobe (HASE) comme Acrysol™ TT935, Acrysol™ DR73, Ciba

Rheovis™ et des épaississants synthétiques gonflables dans un alcali (ASST) comme

Acrysol™ ASE 60.

25 Les épaississants de type NSAT, HASE, ASST et HEUR sont préférés aux types cellulosiques.

Les bénéfices de l'invention sont avantageusement atteints avec les compositions de

revêtement en couleur nécessitant normalement des taux élevés de TiO₂. De telles

couleurs sont les gris et les revêtements légèrement colorés, désignés souvent par

30 couleurs pastel ou pâles, et bien sûr les blancs.

Ces couleurs et toutes les autres peuvent être définies avec le système bien connu Y, C*, h*. Dans ce système, toute couleur peut être représentée par

- i. sa teinte, désignée par h*
- ii. sa saturation (chroma), C*,
- 5 iii. sa valeur de réflectance de la lumière, Y

Ces termes sont définis scientifiquement par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) [voir 'International Lighting Vocabulary', 4^{ème} Edition, publiée par IEC/CIE 017.4-1987. ISBN 978 3 900734 07 7].

10 Pour dissiper tout doute, toute référence à une couleur de revêtement dans ce mémoire descriptif est une référence à la couleur du revêtement quand sec, sauf indication contraire.

La teinte mesure combien la couleur est proche du rouge, jaune, vert et bleu. Elle est décrite par l'angle de teinte variant de 0 à 360° où l'angle définit la position de la teinte dans l'espace colorimétrique, où le rouge, le jaune, le vert et le bleu font des angles de 0, 90, 180 et 270° respectivement. Les angles compris entre ces 'points cardinaux' indiquent des couleurs intermédiaires, par exemple un angle de teinte de 15 45° est une couleur jaune rougeâtre (orange).

La saturation des couleurs ou chroma est une mesure de l'intensité de la couleur, c'est-à-dire de quel degré c'est une couleur pastel/pâle ou une couleur forte ou entre 20 les deux. La saturation peut avoir des valeurs comprises entre 0 et 100 ; les nombres supérieurs indiquant les couleurs fortes. Les couleurs ayant une valeur de saturation 0 sont les gris 'neutres' présents sur un axe du noir au blanc.

La valeur de réflectance de la lumière est une mesure de la vivacité perçue de la couleur, allant de 0 à 100, 0 représentant le noir et 100 le blanc.

25 La figure 1 est une représentation simplifiée du système Y, C*, h*. Elle montre une tranche de l'espace colorimétrique au milieu presque de la plage des valeurs de réflectance de la lumière, Y. L'axe Y est de 0 à 100. Le rouge, le jaune, le vert et le bleu sont affichés à leurs positions appropriées sur la teinte, dans le cercle des couleurs. L'axe C* va de zéro à l'origine jusqu'à 100 au périmètre. A chaque valeur

de Y, d'autres tranches de teinte sont associées représentant des couleurs claires et foncées. Aux deux extrémités, foncée et claire, de l'échelle Y, les couleurs sont moins intenses et, par conséquent, la saturation est inévitablement faible. Pour cette raison, l'espace colorimétrique est souvent décrit comme une sphère, bien qu'en réalité sa
 5 forme soit celle d'un cylindre irrégulier.

En utilisant la notation CIE, les compositions grises ou de couleur pâle tirant le plus grand bénéfice de la présente invention peuvent être identifiées comme les couleurs, notamment les blancs, satisfaisant les critères suivants :

- $C^* < C_{\text{critique}}$ équation 1
- 10 $Y > mC^* + 35$ équation 2

où m et C_{critique} ont les valeurs données dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Angle de teinte h*	m	C_{critique}
0	0.098	39.063
10	0.063	42.739
20	0.231	40.130
30	0.399	37.522
40	0.498	37.444
50	0.579	38.000
60	0.655	39.500
70	0.732	41.000
80	0.793	45.286
90	0.854	49.571
100	0.803	47.136
110	0.740	43.955
120	0.663	41.727
130	0.580	39.909
140	0.498	38.565
150	0.416	37.696

160	0.346	37.381
170	0.318	39.586
180	0.283	40.850
190	0.190	39.350
200	0.101	38.000
210	0.060	38.000
220	0.021	38.333
230	-0.007	40.000
240	-0.041	40.314
250	-0.083	38.600
260	-0.125	36.886
270	-0.167	35.171
280	-0.152	34.640
290	-0.131	34.240
300	-0.079	34.000
310	0.016	34.000
320	0.112	34.000
330	0.207	34.000
340	0.235	34.471
350	0.161	35.647
360	0.098	39.063

En dessus de la valeur $C_{critique}$, l'intensité de la couleur est trop élevée pour être perçue comme une couleur pastel.

5 Les valeurs m et $C_{critique}$ aux angles de teinte intermédiaires peuvent être calculées par une interpolation linéaire.

Le tableau nous permet de calculer C^* et Y pour toute teinte donnée et ainsi les blancs, les gris ou les nuances pastel et/ou pâles sont explicitement identifiés.

Les revêtements ayant une saturation C^* inférieure à environ 5 et une valeur Y supérieure à 95 sont perçus par l'œil humain comme blancs.

Les valeurs de C^* , Y et h^* de toute couleur peuvent être calculées à partir de la courbe de réflectance spectrale de la couleur, mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre
5 d'après les instructions du fabricant. Un spectrophotomètre adéquat est Datacolor Spectraflash SF 600.

De préférence, les compositions de revêtement séché de l'invention satisfont les équations 1 et 2. De préférence davantage, les compositions de revêtement séché ont une saturation inférieure à 5 et une valeur Y supérieure à 85.

10 De préférence, la valeur de brillance du revêtement séché est inférieure à 30%, quand mesurée à 85° , de préférence davantage inférieure à 20%, de préférence davantage même inférieure à 10%, de préférence davantage aussi inférieure à 5% et le mieux variant de 2 à 8%.

La composition de revêtement peut également contenir d'autres ingrédients qui sont
15 habituels des revêtements, tels les cires, les modificateurs de rhéologie, les tensioactifs, les agents antimousses, les agents poisseux, les plastifiants, les agents de réticulation, les agents d'écoulement, les biocides et les argiles.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de revêtement d'un article ou d'une structure ayant une surface avec une composition telle définie dans l'une des
20 revendications précédentes, lequel procédé comprend les étapes qui consistent à appliquer au moins une couche liquide de revêtement au pinceau, au rouleau, au tampon ou par pulvérisation ; à permettre ou causer le séchage et/ou le durcissement de la couche.

Un autre aspect de l'invention concerne un article ou une structure ayant une surface
25 revêtue d'une composition telle définie dans la présente invention.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants.

Les ingrédients suivants sont utilisés dans la préparation des exemples.

- Tioxide™ TR92 est une forme rutil de TiO₂ (densité 4.05g/cm³) disponible auprès de Huntsman Tioxide Europe Ltd, Hartlepool, Cleveland, Royaume-Uni.
- Microdol™ H200 et H600 sont tous les deux des dolomites (densité 2.85g/cm³) et sont disponibles auprès d'Omya, Omya House, Derby, Royaume-Uni.
- 5 Socal™ P3 est un carbonate de calcium précipité (densité 2.70g/cm³) et est disponible auprès de Solvay, Rheinberg, Allemagne.
- China Clay Supreme-kaolin (densité 2.60g/cm³) est disponible auprès d'Imerys.
- Ropaque™ Ultra E est une dispersion non-vol 30% de particules sphériques polymériques creuses (densité 0.591g/cm³) et est disponible auprès de Rohm and
- 10 Haas, Philadelphie, USA.
- Steabright™ est un talc (densité 2.78g/cm³) disponible auprès de Rio Tinto PLC, Londres, Royaume-Uni.
- Texanol™ est un coalescent à base d'ester alcool disponible auprès de Eastman Chemical Company, Tennessee, USA.
- 15 TegMer™ 804 est un tétraéthylène glycol ester disponible auprès de Hallstar, 120 South Riverside Plaza, Suite 1620, Chicago, Illinois 60606, USA.
- Orotan™ 731 A est un agent de dispersion de pigments (25wt% non-vol ; la densité de non-vol est 1 g/cm³) disponible auprès de Rohm & Haas Philadelphie, USA.
- Disponil™ A1580 est un tensioactif (80wt% non-vol ; la densité de non-vol est 1.00
- 20 g/cm³) et est disponible auprès de Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. PO Box 130164, Allemagne.
- Dispex N40 est un dispersant disponible auprès de Ciba.
- Dispelair™ CF 823 est un agent antimousse (60wt% non-vol ; la densité de non-vol est 1.00g/cm⁻³) et est disponible auprès de Blackburn Chemicals Ltd, Whitebirk
- 25 Industrial Estate, Blackburn, Royaume-Uni.
- Blanose™ 7M 31C SCS 9554 (densité 1.59g/cm³) est disponible auprès d'Hercules GmbH, Dusseldorf, Allemagne.
- Natrosol Plus 331 est un épaississant cellulosique disponible auprès de Hercules Aqualon.
- 30 Acticide CHR 0107 est un biocide disponible auprès de Thor à Wincham Avenue, Wincham, Northwich, Cheshire, Angleterre.
- Aquaflow™ NHS 300 (23wt% non-vol ; la densité de non-vol est 1.00g/cm³) est disponible auprès de Hercules GmbH, Dusseldorf, Allemagne.
- China Clay Supreme (densité 2.60g/cm³) est disponible auprès d'Imerys.

Latex 1 est un copolymère styrène/acrylate de butyle/acide méthacrylique ayant une Tg de 10°C et une valeur acide de 23.5mg KOH/g de polymère et 50wt% de teneur en solides.

5 Latex 2 est un copolymère styrène/acrylate de butyle/acide acrylique ayant une Tg de 50°C et une valeur acide de 37.4mg KOH/g de polymère et 50wt% de teneur en solides.

Latex 3 est un copolymère styrène/acrylate de butyle/acide acrylique ayant une Tg de 30°C et une valeur acide de 23.5mg KOH/g de polymère et 50wt% de teneur en solides.

10 Procédures d'essai

On a recours aux procédés d'essai suivants pour évaluer les exemples :

Poids moléculaire du dispersant

Une GPC aqueuse est utilisée pour mesurer le poids moléculaire.

L'équipement et les conditions sont les suivantes :

15 Colonnes : 2 x 30cm colonnes TSK GMPWXL GPC de Tosoh

Eluant : 0.3M Nitrate de sodium, 0.01M Phosphate de sodium avec un pH ajusté à 7.5 avec 0.1M NaOH

Débit : 1.0 ml/min

Détecteur ; Waters 410 détecteur différentiel de l'indice de réfraction.

20 Logiciel ; Waters Millennium 32 v3.05.01

L'instrument est calibré avec Dextran standards couvrant la plage 342 - 401000 g/mol.

Les échantillons sont préparés en diluant 0.1 g dans 10 ml d'éluant et en filtrant à travers une membrane PVDF de 0.45 micron.

25 Le volume d'injection est 100µl.

Opacité (rapport de contraste)

L'opacité est mesurée d'après BS 3900-D4.

Au moins 90% est considéré acceptable.

30 L'opacité mesurée n'est pas linéaire quant à son rapport concernant comment l'œil perçoit l'opacité. D'où, les petites différences de l'opacité mesurée sont perçues par l'œil comme des différences bien plus grandes.

Brillance

La brillance est mesurée d'après BS EN ISO 2813, BS 3900-D5.

Résistance à l'abrasion humide

- La résistance à l'abrasion du film sec est mesurée d'après BS EN ISO 11998 en
- 5 utilisant 200 cycles ; la modification étant que la perte est enregistrée comme mg/cm^2 .
Une perte inférieure à une élimination de $6\text{mg}/\text{cm}^2$ est acceptable.

Viscosité à taux de cisaillement élevé

- La viscosité à taux de cisaillement élevé est mesurée à 25°C au moyen d'un
- viscosimètre à cône et à plaque ICI (disponible auprès de Research Equipment
- 10 London Ltd, Londres, TW2 5NX) fonctionnant à $10,000\text{s}^{-1}$.

Viscosité de Rotothinner (peinture)

- La viscosité à taux de cisaillement moyen est mesurée à 25°C au moyen d'un
- viscosimètre Rotothinner (disponible auprès de Sheen Instruments Ltd, Kingston-
- upon-Thames, Surrey, UK) équipé d'un rotor à disque standard tournant à environ
- 15 562rpm ce qui est équivalent à un taux de cisaillement de 250 s^{-1} ca.

Taille particulière des charges

La taille particulière des charges est mesurée avec un Mastersizer d'après ISO 13323 parties 1&2.

Exemples

- 20 L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants.
- Les exemples numérotés sont ceux de l'invention et les exemples comparatifs sont attribués des lettres. En général, la formulation en % de poids (wt%) désigne la peinture liquide et le % en volume (vol%) désigne le revêtement séché.

On a recours au procédé suivant pour fabriquer les peintures à chaque fois.

25 Stade de la pâte-mère

Dans un récipient de dispersion métallique de 5 litres, ajouter l'eau (1), Texanol, Orotan ou Dispex, Disponil, Acticide et la moitié de la quantité de Dispelair. Placer le récipient sous un disperseur à vitesse élevée muni d'une pale à dents. Agiter à une faible vitesse afin d'éviter toute éclaboussure. Ajouter Microdol H200 et H600, Socal

- P3, China Clay Supreme, Steabright et Tioxide TR92, actionner pendant 2 minutes à une faible vitesse puis ajouter l'épaississant Blanose ou Natrosol. Pendant 5 minutes augmenter la vitesse lentement au fur et à mesure que la peinture s'épaissit. L'unité doit être activée à 2500 rpm approximativement (en fonction du volume), mais sans éclaboussure. Agiter pendant 30 minutes additionnelles. Arrêter l'unité à mi-chemin pour vérifier que le pigment ne colle pas aux côtés/base du récipient en remuant manuellement. Actionner l'unité de nouveau à une vitesse élevée, après 30 minutes réduire à une faible vitesse. Vérifier l'état de la dispersion de la pâte-mère quant à l'existence de morceaux en étalant au pinceau sur une carte. Si la quantité de morceaux est acceptable, ajouter l'eau (2) et actionner pendant 2 minutes additionnelles puis arrêter l'agitateur.

La quantité totale d'eau affichée dans la formulation de l'exemple existe dans un rapport : eau (1) : eau (2) : eau (3) = 45.5 : 30.3 : 24.2.

Stade de la peinture

- 15 Charger le Latex 1 dans un récipient de taille adéquate et placer sous un agitateur muni d'une pale d'agitateur.
- Charger Ropaque, le reste de Dispclair, la pâte-mère préparée ci-dessus, l'eau (3) et Aquaflow. Ajuster la vitesse de l'agitateur comme le volume dans le récipient augmente, prenant soin d'éviter toute éclaboussure.
- 20 Remuer pendant 15 minutes additionnelles à une faible vitesse (approximativement 500 rpm).

Exemples 1 et A

Les exemples 1 et A sont essentiellement identiques sauf que la température de transition vitreuse des particules de liant polymère diffère.

- 25 L'exemple 1 de l'invention formulé avec un latex comprenant des particules polymères ayant une Tg de 50°C réussit l'essai de résistance à l'abrasion tandis que l'exemple comparatif A ayant recours à des particules de liant polymère de 10°C échoue l'essai de résistance à l'abrasion.

30

Exemple	1		Exemple comparatif A	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	0.50	0.34	0.50	0.34
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.07
Disponil A1580	0.50	1.62	0.50	1.62
Dispclair CF823	0.25	0.66	0.25	0.66
Dispex N40	0.20	0.23	0.50	1.33
Blanose 7M 31C	0.50	1.33	0.20	0.23
Texanol	2.00	0	2.00	0
Eau	35.31	0	35.31	0
Tioxide TR92	6.50	6.84	6.50	6.84
Socal P3	12.50	19.64	12.50	19.64
Steabright	8.50	12.97	8.50	12.97
China Clay Supreme	5.50	8.97	5.50	8.97
Microdol H600	8.50	13.11	8.50	13.11
Microdol H200	8.50	12.88	8.50	12.88
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	8.58	4.00	8.58
Latex 1 (Tg 10°C)	0	0	6.50	12.76
Latex 2 (Tg 50°C)	6.50	12.76	0	0
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)		5		9
Densité (kg/L)		1.49		1.49
PVC (%)		82.99		82.99
vol% de solides		35.12		35.12
Somme des particules non-opacifiantes (% de vol sec)		67.56		67.56

La température de transition vitreuse Tg du liant polymère (Latex 2 de Tg 50°C) en présence du solvant coalescent est calculée avec l'équation 1 comme discuté auparavant.

$$1/T_g = V_p/T_{g_p} + \alpha V_s/T_{g_s} \quad \text{équation 1}$$

5 La Tg du Texanol est -84°C.

Les fractions volumiques sont calculées sur la base du polymère et du solvant seuls. Pour l'exemple 1, le % en poids total du polymère est 3.25 (étant 50% de 6.5) et du solvant est 2.00. La gravité spécifique du polymère et du solvant est 1.08 et 0.95 respectivement et la fraction volumique est par conséquent 0.151 et 0.849

10 respectivement. D'où la Tg du polymère en présence du Texanol est -23.0°C.

Exemples 2 et B

Ceux-ci sont essentiellement identiques sauf pour la PVC.

L'exemple comparatif B, avec une PVC de 90.31%, échoue l'essai de résistance à l'abrasion.

Exemple	2		Exemple comparatif B	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	1.50	1.01	1.50	1.11
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.08
Disponil A1580	0.50	1.60	0.50	1.76
Dispelair CF823	0.23	0.60	0.23	0.66
Orotan731 A	1.00	0.65	1.00	0.72
Blanose 7M 31C	0.50	1.32	0.50	1.45
Texanol	2.00	0	2.00	0
Eau	33.53	0	38.19	0
Tioxide TR92	6.50	6.77	6.50	7.44
Socal P3	12.50	19.43	12.5	21.37
Steabright	8.50	12.83	8.50	14.11
China Clay Supreme	5.50	8.88	5.50	9.76
Microdol H600	8.50	12.97	8.50	14.26
Microdol H200	8.50	12.74	8.50	14.01
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	8.49	4.00	9.34
Latex 2 (Tg 50°C)	6.50	12.63	1.84	3.93
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)		2.4		15.0
Densité (kg/L)		1.49		1.49
PVC (%)		82.12		90.30
vol% de solides		35.55		32.27
Somme des particules non-opacifiantes (% de vol sec)		66.86		73.51

5 **Exemples 3 et C**

L'exemple 3 et l'exemple comparatif C sont identiques sauf que la Tg du latex dans l'exemple 3 est 30°C tandis que celle-ci est 10°C pour l'exemple comparatif C. Les deux revêtements ont une PVC supérieure à celle des exemples 1 et A.

Exemple	3		Exemple comparatif C	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	1.50	0.92	1.50	1.06
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.08
Disponil A1580	0.50	1.46	0.50	1.68
Dispelair CF823	0.25	0.59	0.23	0.63
Orotan731 A	0	0.00	1.00	0.69
Dispex N40	0.25	0.26	0	0

1

Blanose 7M 31C	0	0	0.50	1.39
Natrosol Plus	0.25	1.28	0	0
Texanol	2.00	0	2.00	0
Eau (courante)	27.29	0	36.06	0
Tioxide TR92	7.50	7.14	6.50	7.12
Socal P3	14.95	21.25	12.5	20.44
Steabright	10.00	13.81	8.5	13.50
China Clay Supreme	6.56	9.68	5.5	9.34
Microdol H600	0	0	8.5	13.64
Microdol H200	20.01	27.42	8.5	13.40
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	7.77	4.00	8.93
Tg 10 Latex (Latex 1)	0	0	3.97	8.11
Tg 30 Latex (Latex 3)	4.70	8.35	0	0
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)		5.2		16.5
Densité (kg/L)		1.63		1.49
PVC (%)		87.07		86.37
vol% de solides		42.36		33.77
Somme des particules non-opacifiantes (% de vol sec)		72.16		70.31
vol% de solides		42.36		33.77

Exemples 4a et 4b

Effet du choix de dispersant. L'utilisation d'un dispersant à modification hydrophobe (Orotan 731A) ou d'un dispersant hydrophile (Dispex N40) ne fait aucune différence quant à l'abrasion humide.

Exemple	4a		4b	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	1.50	1.02	1.50	1.01
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.07
Disponil A1580	0.50	1.61	0.50	1.61
Dispelair CF823	0.25	0.65	0.25	0.65
Orotan 731 A	1.00	0.66	0	0
Dispex N40	0	0	0.25	0.29
Natrosol Plus 331	0.50	2.82	0.50	2.81
Texanol	2.00	0	2.00	0
Eau (courante)	34.18	0	34.50	0
Tioxide TR92	7.50	7.87	7.50	7.84
Socal P3	12.55	19.65	12.61	19.68
Steabright	8.40	12.78	8.44	12.79
China Clay Supreme	5.50	8.95	5.53	8.96
Microdol H200	16.79	25.37	16.88	25.41
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	8.56	4.00	8.53
Tg 10 Latex (Latex 1???)	0	0	0	0
Tg 30 Latex (Latex 3???)	5.10	9.99	5.30	10.34
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)	3.1	3.4
Densité (kg/L)	1.50	1.50
PVC (%)	83.18	83.22
vol% de solides	35.40	35.57
Somme des particules non-opacifiantes (% de vol sec)	66.75	66.85

Exemples 5 et D

Natrosol Plus est un épaississant à modification hydrophobe et Blanose 7M731 est une carboxyméthylcellulose. Les deux peuvent être utilisés dans l'invention.

Exemple	5		Exemple comparatif D	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	0.50	0.34	0.50	0.33
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.07
Disponil A1580	0.50	1.62	0.50	1.59
Dispelair CF823	0.25	0.66	0.25	0.65
Orotan731 A	0	0	0	0
Dispex N40	0.20	0.23	0.20	0.23
Blanose 7M 31C	0.50	1.33	0	0
Natrosol Plus 331	0	0	0.50	2.79
Texanol	2.00	0	2.00	0
Eau (courante)	35.31	0	35.31	0
Tioxyde TR92	6.50	6.84	6.50	6.74
Socal P3	12.50	19.64	12.50	19.35
Steabright	8.50	12.97	8.50	12.78
China Clay Supreme	5.50	8.97	5.50	8.84
Microdol H600	8.50	13.11	8.50	12.92
Microdol H200	8.50	12.88	8.50	12.69
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	8.58	4.00	8.46
Tg 50 Latex (Latex 2)	6.50	12.76	6.50	12.58
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)		5.0		3.2
Densité (kg/L)		1.49		1.48
PVC (%)		82.99		81.77
vol% de solides		35.12		35.46
Somme des particules non-opacifiantes (% de vol sec)		67.56		66.57

Exemples 6 et E

- L'effet du solvant coalescent non-fugitif (Archer RC) peut être observé du fait que l'exemple comparatif E échoue l'essai de résistance à l'abrasion.

Exemple	6		Exemple comparatif E	
	wt% (revêtement humide)	vol% (revêtement sec)	wt (% de revêtement humide)	vol% (revêtement sec)
Aquaflow NHS 300	1.50	1.01	1.50	0.93
Acticide CHR 0107	0.24	0.07	0.24	0.07
Disponil A1580	0.50	1.60	0.50	1.47
Dispclair CF823	0.23	0.60	0.23	0.55
Orotan731 A	1.00	0.65	1.00	0.60
Blanose 7M 31C	0.50	1.32	0.50	1.22
Texanol	2.00	0	0	0
Archer RC	0	0	2.00	7.89
Eau	33.53	0	33.53	0
Tioxyde TR92	6.50	6.77	6.50	6.24
Socal P3	12.50	19.43	12.50	17.90
Steabright	8.50	12.83	8.50	11.82
China Clay Supreme	5.50	8.88	5.50	8.18
Microdol H600	8.50	12.97	8.50	11.95
Microdol H200	8.50	12.74	8.50	11.74
Ropaque (Tm) Ultra E	4.00	8.49	4.00	7.82
Tg 50 latex (Latex 2)	6.50	12.63	6.50	11.63
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Perte de poids à l'abrasion humide (mg/cm ²)		2.4		15.0
Densité (kg/L)		1.49		1.49
PVC (%)		82.12		75.64
vol% de solides		35.55		38.63
Somme des particules non- opacifiantes (% de vol sec)		66.86		61.58

Revendications

1. Une composition de revêtement aqueuse ayant une concentration volumique pigmentaire (PVC) de 78 à 88% comprenant, sur la base du volume total de solides dans le revêtement sec sauf indication contraire,
 - 5 a) des particules de pigment opacifiantes comprenant
 - i) de 3 à 10% de dioxyde de titane
 - ii) de 0 à 20% de particules polymères creuses
 - b) des particules de charge non opacifiantes comprenant
 - 10 i) du carbonate de calcium et de magnésium et/ou
 - ii) du carbonate de calcium et/ou
 - iii) de la syénite néphélinique et/ou
 - iv) du kaolinoù $i)+ii)+iii)+iv) = 40 \text{ à } 80\%$ et $iv)$ est 0 à 20%
 - c) des particules de liant polymère dont la température de transition vitreuse (T_g)
15 calculée selon Fox varie de 25 à 70°C et ayant une valeur acide de 15 à 65mg KOH/g de polymère et où les particules polymères sont dérivées de monomères acryliques et comprenant aussi éventuellement du styrène et/ou des dérivés du styrène
 - d) un dispersant ayant un poids moléculaire moyen en poids de 3500 Daltons au moins
 - 20 e) un solvant coalescent fugitif
où la composition est dépourvue de solvant coalescent non fugitif.
2. Une composition de revêtement conformément à la revendication 1 où toute différence entre la PVC effective et la somme de a) et b) est compensée par d'autres particules de charge non opacifiantes.
- 25 3. Une composition de revêtement conformément à la revendication 1 ou 2 où les pigments opacifiants sont blancs.
4. Une composition de revêtement conformément à la revendication 3 où les pigments opacifiants blancs sont sélectionnés parmi le dioxyde de titane et des particules polymères creuses.

5. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où les sphères polymères creuses représentent moins que 10% en vol.
6. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où les particules de charge sont sélectionnées du groupe comprenant le carbonate de calcium et de magnésium, le carbonate de calcium, la syénite
- 5 néphélinique et le kaolin.
7. Une composition de revêtement conformément à la revendication 6 où de 20 à 50% du volume total de solides du revêtement sec comprend des particules de charge de $d_{50} \leq 2$ microns.
- 10 8. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où le liant polymère est dérivé du styrène, de l'acrylate de butyle et de l'acide méthacrylique.
9. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où le liant constitue de 5 à 20% du revêtement sec.
- 15 10. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où la valeur acide du liant polymère varie de 15 à 60mg KOH/g de polymère.
11. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où le composant acide comprend l'acide acrylique et/ou l'acide
- 20 méthacrylique et/ou l'acide maléique et/ou son anhydride.
12. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes contenant jusqu'à 4wt% de solvant coalescent fugitif sur la base de la formulation liquide.
13. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes où le solvant coalescent réduit la température de transition vitreuse (Tg)
- 25 calculée selon Fox du liant polymère de -10 à -80°C.
14. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes, contenant aussi des pigments de couleur.

15. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes, ayant une couleur quand sec satisfaisant les critères suivants

$$C^* < C_{\text{critique}} \text{ et}$$

$$Y > mC^* + 35$$

5 quand calculés avec m et C_{critique} d'après le tableau suivant

Angle de teinte h*	m	C_{critique}
0	0.098	39.063
10	0.063	42.739
20	0.231	40.130
30	0.399	37.522
40	0.498	37.444
50	0.579	38.000
60	0.655	39.500
70	0.732	41.000
80	0.793	45.286
90	0.854	49.571
100	0.803	47.136
110	0.740	43.955
120	0.663	41.727
130	0.580	39.909
140	0.498	38.565
150	0.416	37.696
160	0.346	37.381
170	0.318	39.586
180	0.283	40.850
190	0.190	39.350
200	0.101	38.000
210	0.060	38.000
220	0.021	38.333
230	-0.007	40.000
240	-0.041	40.314
250	-0.083	38.600

260	-0.125	36.886
270	-0.167	35.171
280	-0.152	34.640
290	-0.131	34.240
300	-0.079	34.000
310	0.016	34.000
320	0.112	34.000
330	0.207	34.000
340	0.235	34.471
350	0.161	35.647
360	0.098	39.063

16. Une composition de revêtement conformément à la revendication 10 ayant une valeur C* inférieure à 5 et une valeur Y supérieure à 85.

5 17. Une composition de revêtement conformément à l'une des revendications précédentes, ayant un lustre inférieur à 15% quant mesuré à 85°.

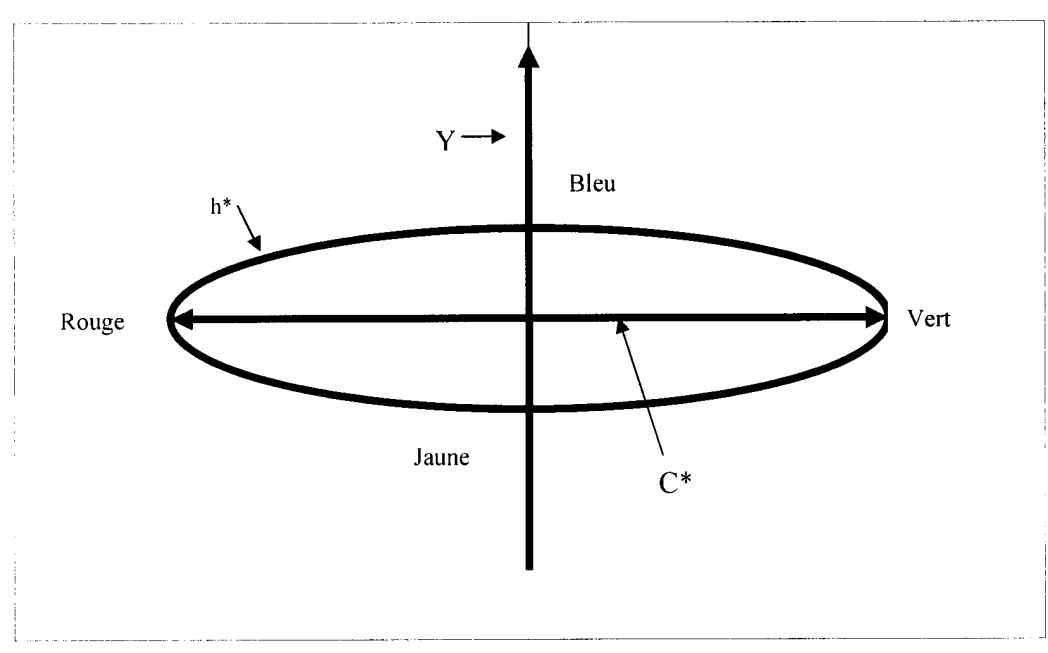
18. Un procédé de revêtement d'un article ou d'une structure ayant une surface avec une composition telle définie dans l'une des revendications précédentes, lequel procédé comprend les étapes qui consistent à appliquer au moins une couche liquide de revêtement au pinceau, au rouleau, au tampon ou par pulvérisation ; permettre ou
10 causer le séchage et/ou le durcissement de la couche.

19. Un article ou une structure ayant une surface revêtue d'une composition telle définie dans l'une des revendications 1 à 12.



5

1/1



10

Fig. 1

15

20