



HAL
open science

Latex de polyuréthanes: élaboration et applications

Françoise Méchin

► **To cite this version:**

Françoise Méchin. Latex de polyuréthanes: élaboration et applications. Ch. Pichot & J.C. Daniel. Les Latex Synthétiques: Elaboration Propriétés Applications, TEC & DOC, pp.445-477, 2006, 2-7430-0820-2. hal-02046138

HAL Id: hal-02046138

<https://hal.science/hal-02046138>

Submitted on 22 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Chapitre 17

Latex de polyuréthanes: élaboration et applications

Françoise MECHIN

1. Introduction

Les polyuréthanes (PU), polyuréthane-urées (PUUR) et polyurées (PUR) constituent une gamme de matériaux présentant d'excellentes performances pour de nombreuses applications, telles que les adhésifs et les revêtements. Ceci résulte à la fois de la présence des liaisons uréthane ou urée (génératrices de multiples et fortes liaisons hydrogène) et de la grande variété de structures chimiques offerte par les procédés de synthèse. On a depuis longtemps recherché à présenter ces produits sous forme de latex, la dispersion permettant d'accéder à des formulations peu visqueuses et ne générant que de faibles taux de composés organiques volatils (COV). Les premiers travaux en ce sens remontent à la fin de la deuxième guerre mondiale, et ont été menés par les firmes Bayer puis DuPont, Wyandotte... souvent pour des applications textiles [1-6]. Cependant, une grosse difficulté réside dans le fait que les polyisocyanates, précurseurs des PU, réagissent également avec l'eau. La mise au point de ces systèmes a donc nécessité de nombreuses et longues études, et les performances des revêtements PU à base aqueuse ne se sont que graduellement rapprochées de celles de leurs équivalents en solution organique, au fur et à mesure des améliorations apportées [1, 2]. Même si les recherches demeurent encore très actives dans le domaine, on peut aujourd'hui estimer que les deux systèmes peuvent permettre d'atteindre des niveaux de performances tout à fait équivalents; les latex de polyuréthanes commencent ainsi à pénétrer des marchés de gros volumes et exigeants sur le plan technique, notamment dans l'automobile. Toutefois la marge de progression est encore importante, car si à l'heure actuelle on estime la production globale annuelle de dispersions polymères à 7,5 millions de tonnes (en matière sèche, ou 15 millions de tonnes en phase dispersée), la part des dispersions PU reste inférieure à 5% du total. Parmi les principaux producteurs, on peut citer Avecia (NeoResins[®]), BASF, Bayer (Bayhydrol[®], Bayhydur[®]), Dow (Syntegra[®]), MitsubishiChemicals (Rikabond[®]), Noveon (Sancure[®]), PolymerLatex (Acralen[®]), Rhodia (Rhodocoat[®]), Rohm&Haas (Hydrholac[®]), UCB (Daotan[®]).

2. Synthèse classique des polyuréthanes

2.1 Réactions principales

La synthèse des polyuréthanes, polyuréthane-urées et polyurées repose sur deux réactions de base, celle d'un isocyanate avec un alcool, formant une liaison uréthane, ou avec une amine pour conduire à une liaison urée [7]:

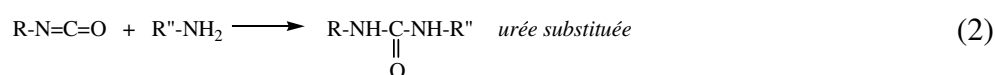
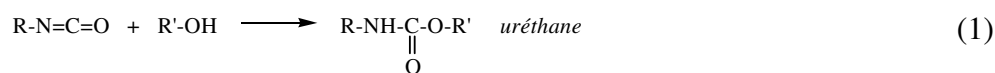
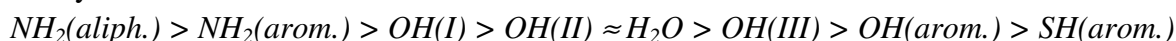


Figure 1. Réactions de formation des liaisons uréthane et urée

A accessibilité égale, l'ordre de réactivité des isocyanates vis-à-vis des nucléophiles est le suivant: $\text{NCO}(\text{arom.}) > \text{NCO}(\text{benzyl.}) \approx \text{NCO}(\text{cycloaliph.}) > \text{NCO}(\text{aliph.})$

L'ordre de réactivité généralement admis pour les différents types de nucléophiles vis-à-vis des isocyanates est le suivant:



Les polyuréthanes segmentés linéaires [7] sont obtenus par réaction d'un oligomère hydroxylé ("polyol") avec un diisocyanate (principaux exemples donnés en annexe, tableau 1) et une petite molécule plus ou moins rigide (diol) dite "allongeur de chaînes". Le schéma réactionnel global est décrit dans la figure 2.

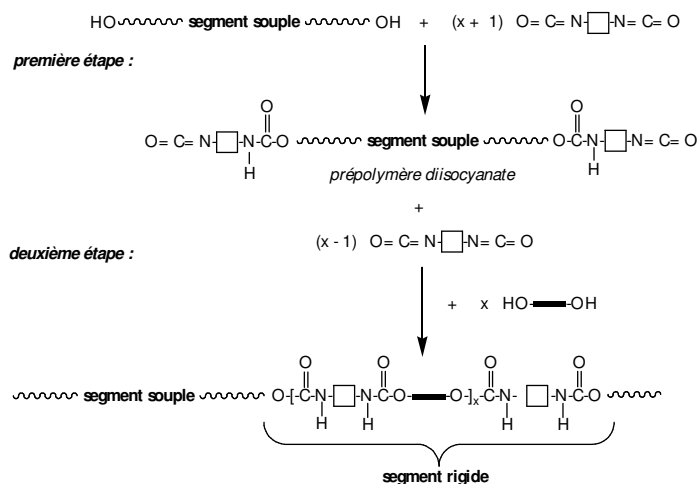


Figure 2. Synthèse en deux étapes des polyuréthanes linéaires segmentés

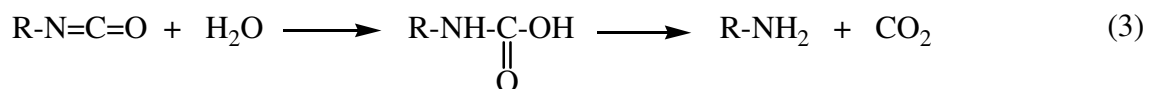
Une diamine utilisée comme allongeur de chaînes conduit de la même façon à un polyuréthane-urée, et à une polyurée si l'oligomère de départ était lui aussi muni de fonctions amine. Ce mode de synthèse conduit à une structure segmentée, l'oligomère de départ fournissant les "segments souples", et l'enchaînement de l'excès de diisocyanate avec

l'allongeur de chaînes les "segments rigides". En faisant varier la nature et la longueur du segment souple (choix de l'oligomère) et du segment rigide (excès de diisocyanate, paramètre x , et nature de l'allongeur de chaînes), il est possible de balayer une gamme très étendue de matériaux souples/rigides, élastomères ou thermoplastiques, hydrophiles, hydrophobes ou amphiphiles. Certains additifs susceptibles d'apporter une propriété particulière au matériau (par exemple, un caractère amphiphile) peuvent de même être incorporés facilement, en quantités ajustables, dans la structure, pour peu qu'ils soient porteurs de fonctions hydroxyle ou amine. On peut également élaborer des réseaux en partant de polyols ou d'alcools polyfonctionnels (on ne parle plus alors d'allongeur de chaînes mais de réticulant), ou de polyisocyanates.

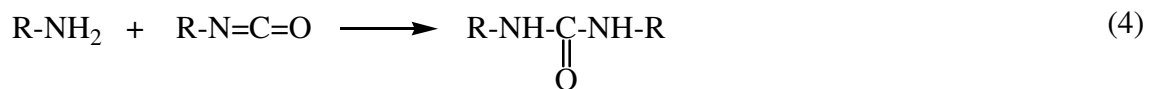
Du fait d'une certaine immiscibilité thermodynamique entre segments souples et segments rigides, ces derniers ont souvent tendance à se rassembler en microdomaines où de fortes liaisons hydrogène s'établissent entre les nombreux motifs uréthane/urée. En deçà de leur température de transition vitreuse et/ou de fusion, ces domaines rigides constituent alors des nœuds de réticulation physique qui confèrent au matériau son caractère élastomère thermoplastique et ses excellentes performances. En revanche, ces caractéristiques sont en grande partie perdues si la synthèse est effectuée en une seule étape (mélange simultané des trois constituants) puisque dans ce cas il ne se forme pas de segment rigide suffisamment long et que l'architecture n'est pas véritablement segmentée.

2.2 Elaboration de dispersions aqueuses de PU : les problèmes à résoudre

La transposition du procédé de synthèse décrit ci-dessus à un milieu aqueux présente deux difficultés majeures: d'une part, les réactifs et monomères classiquement utilisés, même s'ils sont variés, sont presque tous très hydrophobes; ils sont donc insolubles, mais aussi difficiles à disperser dans une phase aqueuse. D'autre part, le di- ou polyisocyanate, constituant fondamental de la formulation, est susceptible de réagir relativement facilement avec l'eau:



L'acide carbamique intermédiaire est instable et se décompose rapidement en amine; celle-ci va ensuite réagir rapidement avec une fonction isocyanate pour donner une liaison urée:



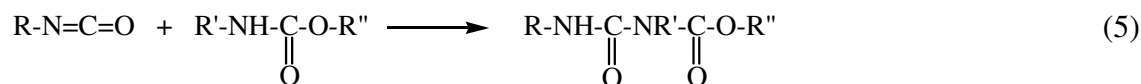
Le dioxyde de carbone formé peut rester dissous dans le milieu (ce qui abaissera le pH) ou se dégager sous forme gazeuse.

Cette réaction n'est pas forcément indésirable dans la mesure où elle est utilisée par exemple pour la réticulation de revêtements monocomposants (constitués par un prépolymère polyisocyanate), grâce à l'humidité atmosphérique. A cause du dégagement de CO_2 , il convient de bien maîtriser les vitesses de réaction et la rhéologie du système suivant que l'on désire un revêtement sans bulle ou à l'autre extrême une mousse. Dans l'optique des dispersions aqueuses, cette réaction peut présenter des inconvénients (perte non définie de fonctions isocyanate au cours du temps, dégagement gazeux non contrôlé) ou des avantages

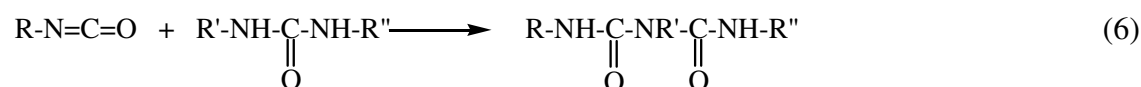
(formation d'une couche protectrice polyuréée autour des gouttelettes de polyisocyanate, réactions de réticulation supplémentaires inter-particules lors du séchage du revêtement).

D'autres réactions secondaires des isocyanates pourront être à considérer. Les principales sont rassemblées dans la figure 3.

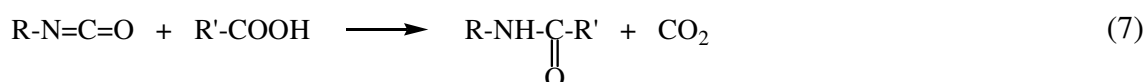
**Formation d'allophanate en présence d'uréthane:*



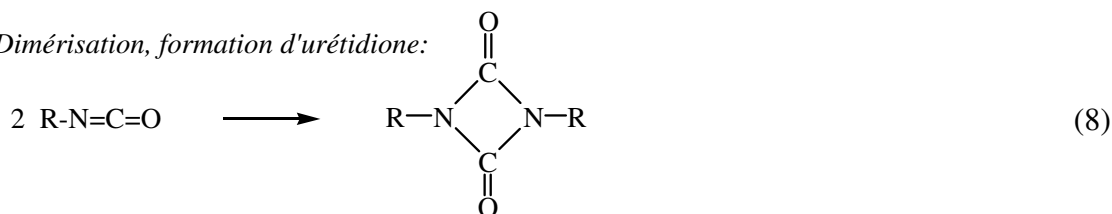
**Formation de biuret substitué en présence d'urée substituée:*



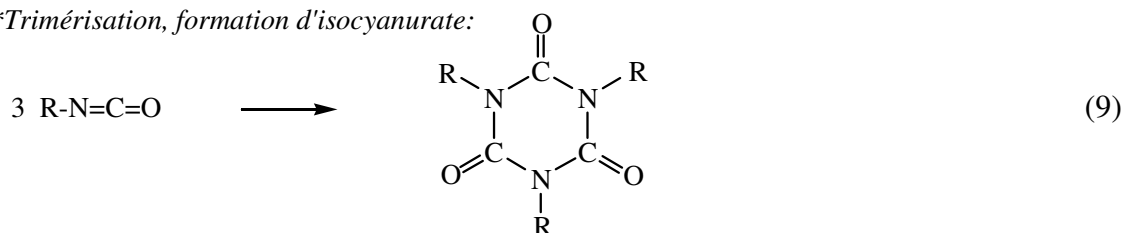
**Formation d'amide en présence d'acide carboxylique:*



**Dimérisation, formation d'urétidione:*



**Trimérisation, formation d'isocyanurate:*



**Formation de carbodiimide et d'urétonimine:*

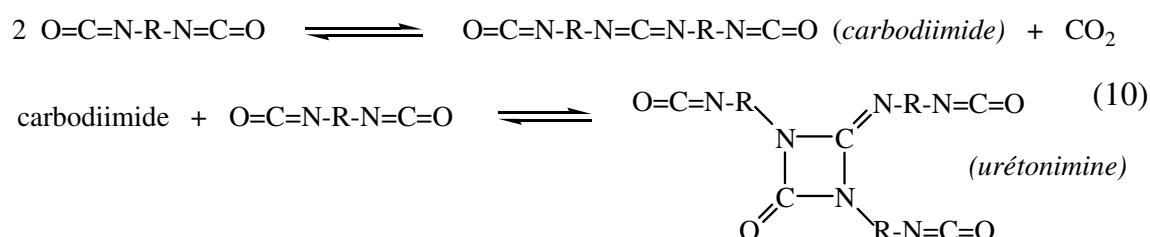


Figure 3. Principales réactions secondaires des fonctions isocyanate

La réaction avec les fonctions carboxyliques peut être mise à profit dans les dispersions aqueuses, celles-ci étant souvent stabilisées par ce type de groupement ionique (voir ci-après). La réaction d'un isocyanate sur un uréthane ou une urée se produit essentiellement à haute température (> 100°C), et ces composés n'entrent donc pas en concurrence avec les alcools et les amines dans les conditions de synthèse courantes. De même, les réactions de di- et trimérisation sont favorisées par une température élevée et par la présence de catalyseurs

basiques, voire simplement de solvants amide (diméthylformamide, DMF, diméthylacétamide, DMAc). Enfin, la formation de petites fractions de carbodiimide et d'urétonimine au sein d'un diisocyanate cristallin peut conduire à des mélanges liquides plus aisément manipulables.

3. Principaux procédés d'élaboration des émulsions ou dispersions de PU

Les molécules des polyuréthanes courants étant essentiellement constituées de motifs hydrophobes, il est nécessaire, pour pouvoir les disperser de façon stable en milieu aqueux, de leur adjoindre des émulsifiants.

3.1 Technique de mise en émulsion classique: utilisation d'un émulsifiant externe

Historiquement, les premiers latex de PU, PUUR et PUR ont été obtenus en tentant d'adapter les conditions de synthèse classique à la préparation d'une dispersion aqueuse [3]. Le procédé consiste donc dans un premier temps à élaborer normalement un prépolymère diisocyanate, de préférence aliphatique, afin de limiter sa réactivité vis-à-vis de l'eau (figure 2) ; il est ensuite dispersé, au moyen d'un outil suffisamment puissant, dans une solution aqueuse contenant des colloïdes protecteurs ou des émulsifiants appropriés [6,8]. Ceux-ci peuvent être choisis parmi les familles classiques d'émulsifiants, généralement anioniques ou neutres. Lors du dépôt du revêtement, la formation du film par évaporation s'accompagne de la création de liaisons covalentes par des réactions interparticulaires simplement grâce à la présence de l'eau (réactions 3 puis 4), ou parfois d'allongement si une diamine a par exemple été ajoutée. L'étape de dispersion est difficile notamment en raison de la viscosité élevée du prépolymère (cette méthode ne "marche" d'ailleurs que pour les prépolymères de faible viscosité, ce qui exclut les revêtements rigides). La taille des particules obtenues est souvent grossière (de l'ordre du μm), ce qui affecte à la fois la stabilité des dispersions dans le temps et la qualité des revêtements. L'utilisation en tant qu'émulsifiants de copolymères obtenus par réaction entre un polyoxyéthylène (PEO) et un diglycidyl éther de bisphénol donne de meilleurs résultats en termes de stabilité du latex à basse température [9]. Une amélioration supplémentaire peut être obtenue par l'addition de petites quantités de solvant organique, mais ceci va bien évidemment à l'encontre de ce qui est souhaité.

3.2 Emulsifiants internes: PU "auto-dispersables"

En termes de dispersion dans l'eau, de bien meilleurs résultats (outils de dispersion moins coûteux en énergie, tailles de particules plus petites, meilleure stabilité dans le temps...) sont obtenus lorsque des motifs hydrophiles sont incorporés directement dans la chaîne PU; on parle alors d'"émulsifiants internes" et de "PU auto-dispersables". Les motifs stabilisants incorporés peuvent être facilement apportés par l'un ou l'autre des trois constituants de base (figure 2). Ils peuvent être ioniques (anioniques, carboxylates ou sulfonates, ou cationiques, ammoniums quaternaires), ou neutres (souvent motifs PEO). Dans ce dernier cas, on peut souligner qu'il est préférable d'incorporer ces chaînes PEO sous forme de greffons latéraux plutôt que dans la chaîne PU; en effet de telles quantités seraient alors nécessaires pour

stabiliser la dispersion que le revêtement final serait beaucoup trop sensible à l'eau. En tout état de cause, un compromis doit presque toujours être trouvé entre facilité de dispersion des précurseurs et résistance à l'humidité du revêtement final. Plusieurs procédés de synthèse de latex de PU de grande masse molaire ont successivement été mis au point, chacun apportant des améliorations par rapport au précédent.

3.2.1. Procédé solvant (acétone)

Ce procédé utilise généralement l'acétone, mais aussi d'autres solvants organiques miscibles avec l'eau. Dans une première étape, on synthétise un prépolymère à partir d'un macrodiol et d'un excès de diisocyanate. L'étape d'allongement de chaînes est ensuite réalisée en ajoutant progressivement le solvant sélectionné, afin de maintenir une fluidité suffisante pendant toute la réaction. L'allongeur choisi est une molécule porteuse de groupements ionisables (N-alkyl diéthanamine, diamine à groupement sulfonate ou acide bis(hydroxyméthyl) propionique). Après ionisation (addition de sulfate de diméthyle ou d'une amine tertiaire), l'eau est ajoutée progressivement; une dispersion de particules polymères se forme alors spontanément soit par précipitation des segments hydrophobes, soit par inversion de phase d'une émulsion initialement inverse. Le solvant peut finalement être éliminé par distillation.

Les transformations successives intervenant lors de ce procédé ont été décrites dans la littérature dans le cas typique d'un oligomère polyester (polyadipate) de masse molaire 2000 g.mol⁻¹, ayant préalablement réagi avec un excès de 1,6-disocyanatohexane (HDI) [1]. L'allongeur de chaînes (N-méthyl-diéthanamine) est additionné progressivement avec de l'acétone pour maintenir une viscosité acceptable (permettant l'agitation), avant l'ionisation du polyuréthane par du sulfate de diméthyle. La solution de polymère est initialement visqueuse (phase 1), les molécules étant associées par des liaisons ioniques. Les premières molécules d'eau ajoutées conduisent à une dilution de cette solution toujours limpide (phase 2), et à une rupture des associations ioniques: la viscosité diminue. En continuant l'addition d'eau (phase 3), la concentration en acétone devient insuffisante pour solvater entièrement les segments hydrophobes et ceux-ci commencent à s'associer entre eux: on observe une nouvelle augmentation de la viscosité. Au fur et à mesure de la création de ces associations (phase 4), le milieu devient progressivement turbide; puis, toujours de manière continue, sans réelle transition nette, on obtient finalement un système biphasique composé de particules polymères gonflées par le solvant, dispersées dans une phase aqueuse (phase 5); l'individualisation de ces particules s'accompagne d'une diminution de la viscosité. Enfin, si une partie seulement des chaînes polymères étaient ionisées, ce sont celles-ci qui formeront la couche externe des particules. La taille de celles-ci est variable suivant la nature plus ou moins hydrophile des chaînes, leur degré d'ionisation et la méthode de préparation; ainsi, une augmentation du nombre de groupes ioniques conduit à une diminution régulière des tailles jusqu'à un certain seuil au-delà duquel cette augmentation n'a plus d'effet. En outre, un prépolymère basé sur un polyol à chaîne plus flexible conduit à des particules de taille plus faible, et donc aussi plus nombreuses [10].

Ce procédé présente le désavantage (à la fois écologique et économique) de recourir à un solvant (l'acétone étant le mieux adapté) même s'il n'est plus présent au final; cependant il est

très reproductible et bien maîtrisé [10,11], et il peut permettre d'atteindre une large gamme de tailles de particules, et notamment de faibles tailles (submicroniques).

3.2.2. Procédé de dispersion en masse (voie fondue)

Cette variante du procédé précédent permet de s'affranchir du solvant, mais nécessite en contrepartie de travailler à haute température et éventuellement de disposer d'outils de mise en œuvre adaptés. Le prépolymère diisocyanate est préparé comme précédemment en masse, à partir d'un polyol et d'une molécule porteuse de groupements ionisables. On fait ensuite réagir les fins de chaînes NCO avec des groupements plutôt hydrophiles qui pourront par la suite être rendus hydrophobes et amener enfin un allongement de chaînes ou une réticulation. La procédure la plus simple consiste à terminer les chaînes par des molécules d'urée; ces extrémités hydrophiles vont contribuer à la stabilisation de la dispersion et pourront réagir ensuite facilement avec du formaldéhyde en phase aqueuse. Les dispersions d'oligomères polyuréthane bis-biuret hydroxyméthylés (figure 4) obtenues sont stables presque indéfiniment de 50 à 130°C, et pourront néanmoins donner lieu à une réticulation à haute température (>150°C); la suite des réactions mises en jeu est décrite dans la figure 4.

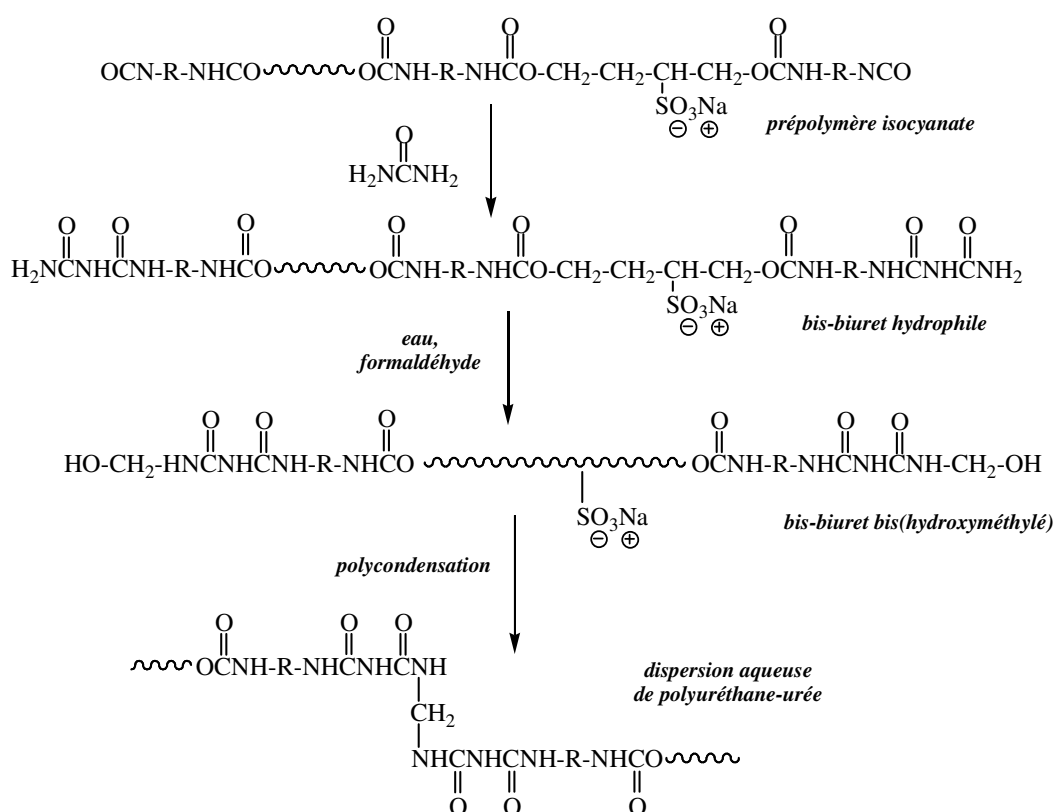


Figure 4. Schéma réactionnel du procédé de dispersion en masse (avec allongement par le formaldéhyde)

D'autres molécules peuvent remplacer l'urée: on peut citer l'ammoniac et les amines primaires, les urées substituées, l'hydrazine et ses dérivés, la mélamine [10], etc... Différentes phases peuvent être définies lors de la dispersion spontanée des oligomères par ce procédé [1]; l'oligomère bis-biuret forme au départ une phase homogène, avec des associations entre

les groupements ioniques (phase 1); l'eau s'y incorpore tout d'abord de manière homogène et réduit comme précédemment la viscosité (phase 2), le milieu devenant limpide. Au fur et à mesure que les groupements hydratés continuent à accumuler de l'eau, de petits domaines aqueux se forment (phase 3) puis s'étendent vers les parties hydrophobes (phase 4), provoquant une élévation de la viscosité et un trouble du milieu; cette situation très instable est rapidement suivie par une inversion de phase, avec une forte diminution de la viscosité (phase 5).

Durant ces phases successives, il est important que la réaction avec le formaldéhyde n'intervienne pas trop tôt, afin d'éviter des ramifications ou réticulations prématurées en particulier lors de l'acidification du milieu ou d'une élévation de température; mais il est néanmoins possible de bien contrôler le processus. Par ailleurs, on peut souvent conserver l'oligomère bis-biuret sous forme solide et ne le disperser dans le mélange eau + réticulant qu'au moment de l'utilisation finale.

Ce procédé est donc simple, rapide et efficace. Il est bien adapté pour les cas où des polymères à structure ramifiée sont souhaités. Cependant on doit tenir compte, dans les conditions utilisées, d'un certain nombre de réactions secondaires possibles sur les liaisons uréthane de la chaîne PU (création de ramifications par réaction des biurets hydroxyméthylés); par ailleurs, une forte élévation de température (au moins 150°C) est nécessaire pour la réticulation finale de certains types d'extrémités réactives (mélamine par exemple), ce qui exclut un "séchage" à l'ambiante pour obtenir un revêtement doté de bonnes propriétés.

3.2.3. Procédé prépolymère

Si l'on veut éviter à la fois les solvants et les hautes températures, aucun des deux procédés précédents ne convient. C'est donc le prépolymère diisocyanate lui-même (encore peu visqueux, ce qui est plus avantageux d'un point de vue énergétique) qui va être dispersé dans l'eau, l'allongement de chaînes ayant lieu ensuite en phase aqueuse par l'intermédiaire d'une diamine par exemple (figure 5). Deux contraintes apparaissent immédiatement évidentes: la structure de la chaîne doit être suffisamment hydrophile pour permettre la dispersion, d'où la présence de nombreux groupements ionisables, et les extrémités isocyanate pas trop réactives vis-à-vis de l'eau (afin que la compétition amine/eau soit suffisamment favorable), ce qui exclut de fait les diisocyanates aromatiques; on préférera les molécules cycloaliphatiques (isophorone diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylméthane par exemple). Un composé fréquemment utilisé pour apporter les groupements ionisables est l'acide bis(méthylol) propionique, DMPA. En effet le groupement carboxylique de cet acide, étant porté par un carbone tertiaire, ne réagit pas avec les fonctions isocyanate.

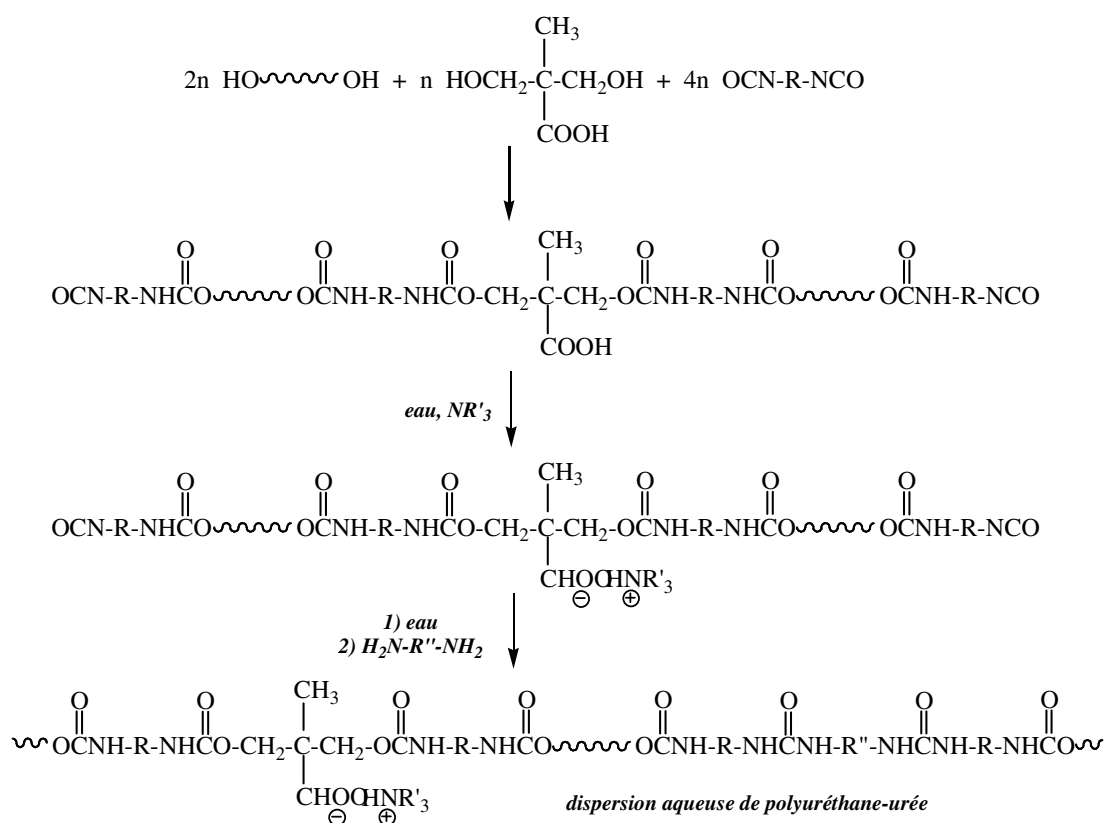


Figure 5. Schéma réactionnel du procédé prépolymère

L'étape d'allongement de chaînes est nécessaire pour contrecarrer la réaction des groupes NCO avec l'eau. Elle peut d'ailleurs (c'est l'un des avantages de ce procédé par rapport aux précédents) être remplacée par une réticulation si l'on utilise une amine polyfonctionnelle, ce qui pourra être utile pour améliorer la résistance aux solvants du futur revêtement. En revanche, on peut noter que si un polymère de même structure chimique peut être préparé soit par le procédé solvant, soit par le procédé prépolymère, c'est la première méthode qui mènera aux meilleures dispersions, notamment en termes de contrôle de l'architecture moléculaire, de masse molaire des polymères formés et de distribution de tailles de particules (tailles plus petites, distribution plus resserrée). Ceci peut être attribué au fait que l'allongement de chaînes a lieu en phase homogène dans le procédé solvant, alors qu'il s'agit d'un processus interfacial dans le deuxième cas (réaction à l'intérieur des particules oligomères, l'allongeur de chaînes se trouvant au départ en solution dans la phase aqueuse dispersante).

Ce procédé fait néanmoins toujours l'objet de nombreuses études visant à l'améliorer, et on commence à rationaliser l'effet des différents facteurs sur l'état des dispersions et les propriétés des revêtements obtenus [12-15]. Notons d'abord que dans toutes ces études, il est courant d'ajouter de très faibles quantités d'un co-solvant (typiquement la N-méthyl pyrrolidone, NMP). Hormis la formulation elle-même, c'est-à-dire la nature chimique des constituants de base [16,17], les paramètres importants sont à la fois purement chimiques (rapport NCO/OH, taux de monomère ionisable [DMPA], taux de "neutralisation" de ce dernier [rapport DMPA/NR'₃]), physiques (températures du prépolymère et de la phase

aqueuse lors de l'étape de dispersion), ou concernent plus directement le procédé (méthode et vitesse d'agitation, méthode d'addition de l'agent neutralisant NR'₃ [avant ou avec l'eau] et de l'allongeur de chaînes [avec ou après l'eau], vitesse d'addition de la phase aqueuse conduisant à l'inversion de phase):

- L'augmentation du taux de monomère ionisable améliore la compatibilité du prépolymère avec l'eau et se traduit donc logiquement par une diminution de la taille des particules; en revanche à taux de DMPA constant, c'est à la stœchiométrie exacte COOH/NR'₃ que l'on obtient les tailles plus faibles [12-14]. Par ailleurs si l'on se place en défaut de NR'₃, une partie de l'allongeur de chaînes va être employée à cette neutralisation et ne pourra donc jouer son véritable rôle; il s'ensuit une diminution de M_w . Les propriétés mécaniques des films peuvent être légèrement améliorées par une augmentation du taux de DMPA [17], et sont optimales pour un taux de neutralisation de 100% [14]. En revanche, un taux de DMPA plus élevé entraîne logiquement une dégradation de la résistance à l'eau des revêtements [17].

- Une augmentation du rapport NCO/OH permet de limiter les pertes relatives d'isocyanate par réaction avec l'eau [18] et se traduit par une augmentation de la masse molaire du polymère final et des propriétés mécaniques (module, contrainte maximale) du revêtement [14].

- Certains auteurs ont remarqué qu'une synthèse du prépolymère en une seule étape permettait d'obtenir des tailles de particules plus petites que celles qui sont observées avec la structure segmentée obtenue en deux étapes (figure 2); selon eux, de longs enchaînements de motifs ionisables successifs seraient plus favorables à la dispersabilité qu'une répartition régulière le long de la chaîne PU [15]. De même, la pré-neutralisation du prépolymère par addition de l'amine tertiaire avant la formation de la dispersion est effectuée dans des conditions plus homogènes et conduit aussi à des particules plus petites; le fait que les films résultants possèdent alors de meilleures propriétés mécaniques est attribué par différents auteurs à un ensemble complexe de phénomènes entraînant une meilleure séparation entre domaines rigides et souples [15,19].

- De manière analogue, les particules sont de taille plus faible et les propriétés mécaniques des films améliorées lorsque l'allongeur de chaînes est présent dans la phase aqueuse utilisée pour l'opération de dispersion, plutôt qu'additionnée postérieurement [15]. Non seulement les fonctions NCO sont en partie perdues par réaction avec l'eau, dans ce dernier cas, mais en outre, la microséparation de phase entre les domaines rigides et souples est moins bonne et la structure du matériau final moins bien ordonnée; il reste que cette méthode présente l'avantage de conduire à des dispersions plus stables au stockage.

- Compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la formation de la dispersion (§ 3.2.2), la vitesse d'addition de la phase aqueuse est un paramètre critique [15,16]. Une addition plus rapide augmente la taille moyenne des particules et élargit la distribution granulométrique jusqu'à la rendre multimodale; une explication peut être trouvée dans la différence initiale importante de viscosité entre les deux phases, défavorable à un bon mélange. Une addition trop rapide de l'eau conduit à la séparation de particules grossières de polymère qui ne sont ensuite que peu soumises au cisaillement appliqué. Par ailleurs, de

meilleurs résultats sont parfois obtenus en additionnant le prépolymère à la phase aqueuse plutôt que l'inverse [15].

– La température est un facteur important dans la mesure où elle affecte, d'une part la viscosité du prépolymère et d'autre part la cinétique de réaction isocyanate/eau. Ces paramètres devraient jouer de manière contradictoire: par suite d'une élévation de température, la viscosité du prépolymère diminue, ce qui devrait faciliter le mélange avec la phase aqueuse; en revanche, les réactions isocyanate-eau seront accélérées, ce qui implique normalement une augmentation de la taille des particules. Suivant les systèmes, les résultats sont variables et il est difficile de dégager une tendance [15]. Une solution à ce problème peut consister à utiliser un prépolymère "tiède" (souvent 30°C) et une phase aqueuse à température assez basse (5°C).

La facilité de dispersion n'est pas forcément apportée par des groupements ioniques: dans tous les procédés que nous venons de décrire, on peut aussi utiliser des molécules porteuses de motifs hydrophiles non ioniques (par exemple polyéthers). Quant aux agents de neutralisation (hydroxydes alcalins, ammoniac, amines tertiaires - souvent des trialkylamines, la plus courante étant de loin la triéthylamine -, morpholine ou N-méthylmorpholine...), leur choix dépend de nombreux facteurs [20]: basicité, solubilité dans l'eau, toxicité, masse molaire, point d'ébullition, capacité d'apporter une fonctionnalité supplémentaire ou tendance à entraîner d'éventuelles réactions secondaires lors du traitement final qui peuvent être ou non souhaitées. Par exemple, la triéthylamine a l'avantage d'être assez volatile, mais elle est aussi très toxique et on peut pour cette raison être amené à la remplacer. La triéthanolamine est moins toxique; mais elle est en revanche beaucoup plus difficile à éliminer; de plus en cas de post-réticulation par un dérivé de la mélamine, les groupements hydroxyle sont susceptibles de réagir avec une partie du réticulant pour conduire à des composés amine-esters non liés au réseau, diminuant ainsi le taux de réticulation et les propriétés mécaniques du film [10]. De même la morpholine, assez volatile et peu toxique, est une amine secondaire qui pourra donc réagir avec un réticulant isocyanate [20]. Les cations métalliques sont peu utilisés puisqu'ils ne peuvent être éliminés lors de l'évaporation de l'eau.

3.2.4. Procédé cétimine/cétazine

Ce procédé combine élégamment la qualité de dispersion apportée par le procédé solvant avec la simplicité et le faible coût du procédé prépolymère. La diamine qui servira d'allongeur de chaînes est utilisée sous la forme masquée d'une bis-cétimine (figure 6):

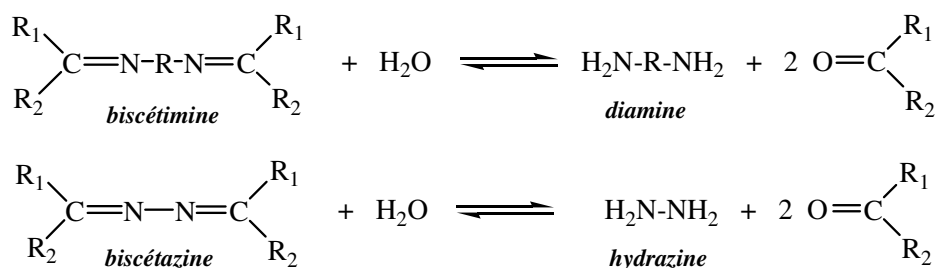


Figure 6. Exemples de diamines masquées: les bis-cétimines et -cétazines

Ce composé peut être incorporé au prépolymère diisocyanate en masse, dans les proportions stœchiométriques (NCO/NH₂ masqué = 1), sans qu'aucune réaction n'intervienne; ce n'est qu'en présence d'eau, c'est-à-dire pendant et après l'étape de dispersion du mélange, que la réaction de déblocage libérant la diamine et deux molécules de cétone interviendra, permettant ainsi que la réaction d'allongement de chaînes ait lieu de manière homogène à l'intérieur des particules oligomères pour conduire à un polyuréthane-urée de masse molaire élevée. Ce procédé est décrit dans la figure 7.

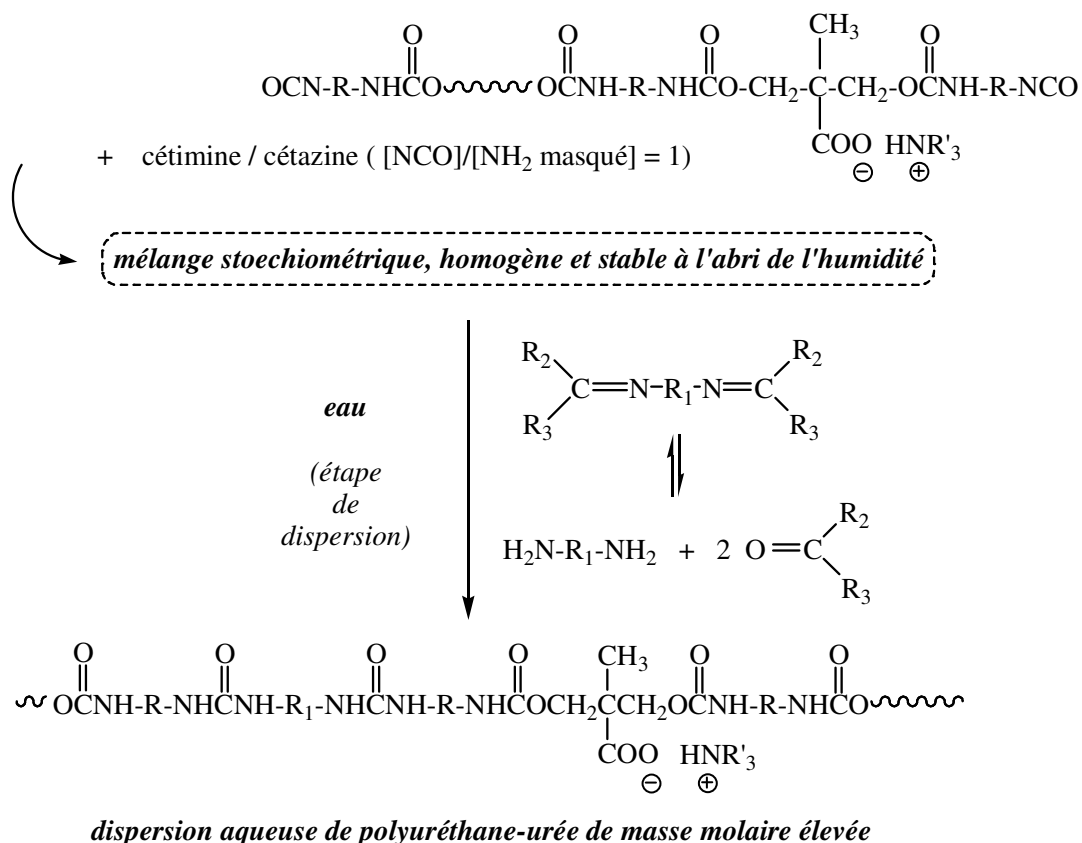


Figure 7. Obtention de latex de PUUR de masses molaires importantes par dispersion d'un mélange stable prépolymère diisocyanate/diamine masquée: procédé cétimine/cétazine

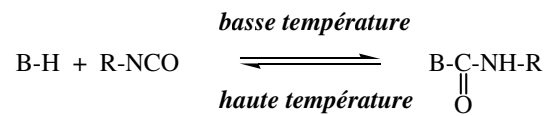
La qualité des revêtements obtenus est très proche de celle des produits du procédé solvant. L'utilisation des cétazines (adduits hydrazine-cétone) dont l'hydrolyse est plus lente que celle des cétimines, permet un gain supplémentaire: on peut alors envisager la dispersion dans l'eau de prépolymères dérivés d'isocyanates aromatiques.

Dans le même esprit, tout composé susceptible de libérer des fonctions amine en présence d'eau peut aussi être employé (aldimines, aldazines, hydrazones, oxazolidines...).

3.2.5. Autres procédés

Il existe de multiples variantes aux procédés principaux que nous venons d'exposer. Ainsi, au lieu ou en plus d'utiliser des amines masquées, on peut recourir aux isocyanates bloqués

[21,22]. Le principe repose sur la réversibilité thermodynamique de la réaction entre l'agent bloquant, BH, et la fonction NCO qui est régénérée par élévation de température:



La température de déblocage dépend des natures de *B* et *R* ; elle est généralement comprise entre 140 et 180°C. Parmi les agents de blocage les plus courants, on trouve les oximes (très utilisées par le passé en raison de leur faible température de déblocage, typiquement de 100 à 140°C suivant les isocyanates, mais pouvant parfois poser des problèmes de toxicité), les phénols, pyridinols, thiophénols et mercaptopyridines (en particulier les parahydroxybenzoates d'alkyle), ainsi que les amides, amides cycliques et imides parmi lesquels on relèvera le caprolactame; ce dernier, très largement utilisé malgré une température de déblocage un peu élevée (~ 157°C), donne avec les isocyanates un composé d'addition stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire. Ceci constitue une autre méthode pour accéder aux dispersions à base d'isocyanates aromatiques, ainsi qu'à des systèmes réticulables. On peut encore envisager de disperser un prépolymère à fins de chaînes amine, puis de le faire réagir avec un polyisocyanate une fois la dispersion aqueuse réalisée, en comptant là encore sur la compétition favorable entre amine et eau vis-à-vis des isocyanates; cette même dernière étape peut aussi être réalisée par l'intermédiaire d'un diépoxyde.

Toutes ces méthodes conduisent à des revêtements dans lesquels les masses molaires des constituants polymères sont très proches de celles dans les particules de la dispersion aqueuse initiale. Cependant il s'avère que les propriétés des films obtenus dans ce cas (propriétés mécaniques et d'adhésion, résistance à l'eau et aux solvants) sont souvent encore médiocres; une amélioration très nette sera apportée si la dispersion peut être post-réticulée lors de l'application ou du "séchage" (cas des monocomposants), voire si l'on peut envisager de véritables systèmes bicomposants (addition d'un réticulant externe, ou associations dispersion aqueuse de polyol + dispersion aqueuse d'isocyanate) de manière analogue à ce qui est bien connu en masse ou en solvant.

4. Elaboration et mise en œuvre de dispersions aqueuses de PU post-réticulables

Afin d'améliorer les propriétés des revêtements, il semble logique de rechercher un certain degré de réticulation du polymère final. Cette étape de réticulation sera incluse dans les procédés décrits précédemment, et pourra intervenir soit avant et pendant la mise en œuvre du revêtement ou de l'adhésif (utilisation de monomères tri- ou polyfonctionnels), soit après celle-ci. Plusieurs auteurs ont comparé ces deux méthodes et ont pu montrer que la deuxième voie était la plus efficace puisqu'elle n'affectait pas la coalescence des particules [23].

4.1 Systèmes monocomposants post-réticulables

4.1.1. Réaction d'oxydation

La manière la plus simple pour disposer d'une dispersion monocomposant post-réticulable est d'introduire des insaturations le long des chaînes polyuréthane, qui pourront par la suite donner lieu à des pontages par action de l'oxygène de l'air lors du séchage du revêtement. Le mécanisme est analogue à la réticulation bien connue des résines alkyde. Les doubles liaisons peuvent être apportées par le polyol: polyester insaturé à base d'anhydride maléïque, ou dérivé d'acide gras (tels que l'huile de ricin, un dérivé naturel composé d'un mélange de molécules mono, di ou trihydroxylées dont une formule moyenne est donnée figure 8, ainsi que d'autres polyols dérivés de l'acide oléïque commercialisés par la société Uniqema) ou l'allongeur de chaînes (1,4-butènediol par exemple).

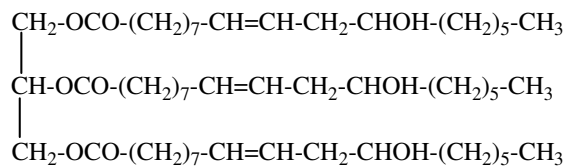


Figure 8. Formule moyenne simplifiée de l'huile de ricin ("castor oil")

Plus précisément, le mécanisme décrit dans la figure 9 implique souvent un cation métallique (par exemple un sel d'acide gras de cobalt, parfois de manganèse ou zirconium) [24].

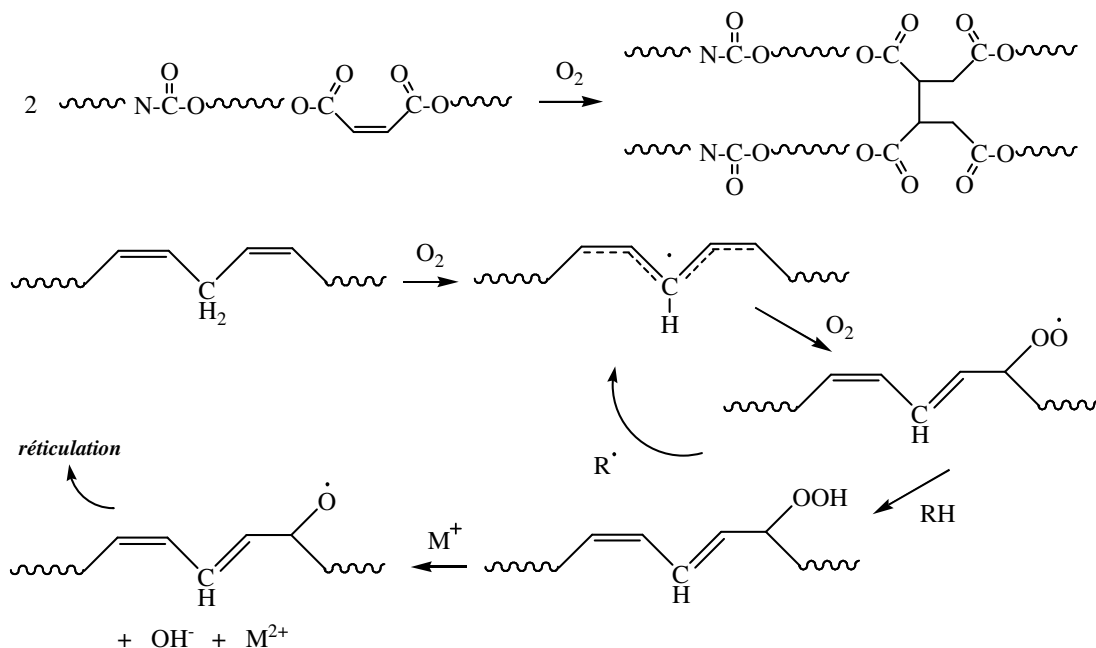


Figure 9. Schéma réactionnel global et mécanisme du séchage "auto oxydant" des latex PU insaturés

Cette réaction est lente à l'ambiante; elle permet l'obtention de revêtements de grande qualité dans certains domaines d'application particuliers tels que le traitement du bois.

4.1.2. Greffage de polymères vinyliques ou acryliques

Même s'il ne s'agit pas à proprement parler de monocomposants, les mêmes dispersions de PU insaturés peuvent être mises en présence d'un monomère vinylique ou acrylique et d'un amorceur radicalaire. Une élévation de température pourra alors conduire à des réactions de greffage et de réticulation (figure 10).

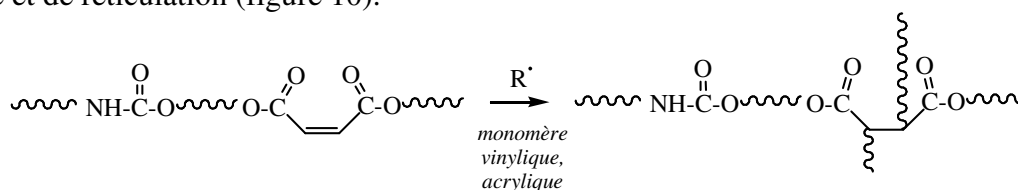


Figure 10. Réactions de greffage et de réticulation

Ces mêmes réactions peuvent intervenir sur des polyuréthanes saturés s'ils possèdent des atomes de carbone tertiaires (notamment segments souples polyoxypropylène) [2, 25-27].

4.1.3. Réticulation par irradiation UV; polyuréthanes-acrylates (PUA)

Des latex de PU monocomposants, stables au stockage et susceptibles de réticuler à la demande, sont obtenus en utilisant des polymères porteurs d'insaturations et en y ajoutant un photoamorceur. La réticulation sera déclenchée par irradiation UV ou par un faisceau d'électrons, ce qui évite pratiquement toute exothermie et représente donc un sérieux avantage pour les composés thermosensibles; cependant il est nécessaire d'évaporer l'eau entièrement avant l'irradiation. Les insaturations peuvent se trouver le long de la chaîne (voir ci-dessus) [28], mais cette technique est aussi très utilisée pour les latex de polyuréthane-acrylate. Ceux-ci sont généralement obtenus en terminant les chaînes polyuréthane par un hydroxyalkyl(méth)acrylate et les insaturations se trouvent donc aux extrémités des chaînes [29-32]. Cette méthode n'empêche pas de procéder ensuite à un certain allongement des chaînes dans la mesure où la molécule hydroxylée est ajoutée en défaut par rapport aux fonctions NCO; cet allongement peut être obtenu par une diamine ou simplement grâce à l'eau [33].

De nombreux photoamorceurs commerciaux sont disponibles. Ils sont ajoutés à la dispersion aqueuse de PUA au moment de l'application et il est donc préférable qu'ils se présentent sous forme liquide ou même d'émulsion; il s'agit le plus souvent de cétones ou d'oxydes de phosphine (exemples en annexe, tableau 2). Par ailleurs, bien que l'inhibition des polymérisations radicalaires par l'oxygène soit bien connue, on n'a noté que peu d'effet de ce gaz sur la réticulation des dispersions aqueuses de PUA, voire parfois un effet positif suite à la

création de radicaux peroxyde; ceci simplifie de beaucoup la mise en œuvre de tels systèmes en milieu industriel en évitant l'inertage [34].

La conversion maximale en doubles liaisons dépend de l'épaisseur du film, de la nature et de la quantité de photoamorceur, de l'intensité et de la durée d'irradiation ainsi que de la manière dont elle est appliquée (en continu ou sous forme d'impulsions successives). Un avantage est de pouvoir procéder à l'ambiante mais de meilleures conversions sont obtenues à plus haute température [34] après avoir éliminé l'eau. L'allongement préalable des chaînes peut également être bénéfique car il favorise un effet de gel et d'autoaccélération de la polymérisation radicalaire [33].

4.1.4. Réticulation par des dérivés de la mélamine

Bien qu'ils impliquent d'ajouter un deuxième réactif à la dispersion, les systèmes à base de dérivés de la mélamine peuvent être considérés comme des monocomposants compte tenu de la haute température (120 à 150°C) requise pour la réaction de réticulation [23]. On utilise le plus souvent des produits de condensation mélamine/formaldéhyde, qui sont susceptibles de réagir principalement avec les fonctions hydroxyle et carboxyle, voire uréthane et urée [23, 35, 36]. Les deux réactions principales sont décrites dans la figure 11.

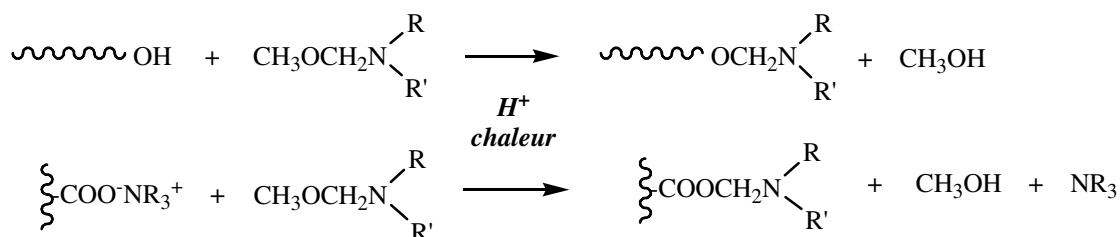
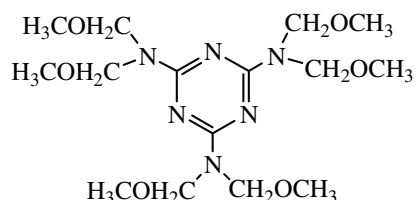


Figure 11. Réticulation par les dérivés de la mélamine

Les molécules de mélamine substituée ayant tendance à s'auto condenser, la plupart des "résines" mélamine-formaldéhyde se présentent sous forme de mélanges de monomères et d'oligomères et ont une fonctionnalité assez élevée; un modèle souvent utilisé est l'hexaméthoxyméthylmélamine, HMMM:



Cette molécule réagit assez lentement et présente l'avantage de pouvoir être co-condensée avec les fonctions hydroxyle et carboxyle des PU, sans elle-même s'autocondenser. En revanche, la présence de fonctions OH sur d'autres constituants du mélange, et notamment sur l'agent neutralisant (ex.: triéthanolamine), s'avère évidemment défavorable à une bonne réticulation en captant une partie des fonctions du réticulant. Par ailleurs, on constate dans la figure 11 que cet agent neutralisant doit être éliminé par évaporation, d'où l'importance de son

point d'ébullition; la réaction n'intervient qu'à relativement haute température, au-delà de 150°C [10,23], mais il est nécessaire que dans ces conditions l'amine tertiaire soit suffisamment volatile (par exemple la triéthylamine) pour être quasiment totalement éliminée. Si c'est effectivement le cas, les fonctions carboxyliques seront régénérées en quantité suffisante pour éviter l'addition d'un catalyseur acide supplémentaire.

Les meilleurs résultats sont obtenus en partant d'une dispersion initiale de masse molaire relativement faible ($\sim 1\,500 - 3\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et de fonctionnalité en OH/COOH élevée; le réseau formé est homogène en largeur comme en épaisseur et présente un véritable caractère élastomère. Au contraire, des masses élevées ($\sim 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et une fonctionnalité faible peuvent conduire à un matériau très hétérogène: les particules sont visqueuses et ont du mal à coalescer; on peut observer des domaines plus ou moins sphériques résiduels constitués de polyuréthane linéaire n'ayant pas réagi, entourés par des écorces fortement réticulées; ou bien des domaines hydrophiles et hydrophobes séparés, voire même une migration partielle de la phase riche en mélamine en surface [35].

Pratiquée dans de bonnes conditions, la réticulation par les dérivés de la mélamine conduit à des produits d'excellente qualité [10]; mais les hautes températures requises limitent énormément les applications envisageables.

4.1.5. Réticulation par des polyisocyanates bloqués

Des formulations monocomposants peuvent également être élaborées en incorporant à une dispersion d'un PU porteur de fonctions hydroxyle ou amine un polyisocyanate rendu inerte vis-à-vis de l'eau par blocage des fonctions NCO (§ 3.2.5). Deux catégories principales peuvent être citées [36]: la première comprend des adduits entre oligomères polyisocyanate hydrophobes et agent de blocage destinés à être additionnés à la dispersion de PU fonctionnel; les molécules de cette dernière jouent alors le rôle de tensioactif externe et assurent la codispersion de l'ensemble. Une autre option consiste à utiliser des polyisocyanates hydrophiles autoémulsionnables, obtenus par réaction (en excès de NCO) d'un polyisocyanate partiellement bloqué avec une chaîne hydrophile (polyoxyéthylène) ou avec un acide hydroxycarboxylique; ce composé devient dispersable dans l'eau après neutralisation par une amine tertiaire.

Comme pour les dérivés de la mélamine, l'utilisation d'isocyanates bloqués n'est envisageable que pour les applications où la haute température n'est pas un obstacle rédhibitoire (par exemple la carrosserie automobile en montage d'origine, mais non la réparation).

4.2 Post réticulation par addition d'un co-réactif: systèmes bicomposants

Dans la mesure où la formation d'un film par coalescence de particules individuelles est toujours difficile, notamment lorsque ces particules sont constituées d'un polymère comportant des microhétérogénéités de composition comme c'est le cas pour les PU dispersables dans l'eau, et d'autant plus s'il s'agit d'un polymère rigide (T_g supérieure à

l'ambiante), on se tourne plutôt à l'heure actuelle vers des systèmes bicomposants [37] où les masses molaires de départ peuvent être un peu plus faibles (ce qui facilitera la coalescence) et où la cohésion du film sera assurée par l'établissement de liaisons covalentes interparticulaires. Il suffit que la cinétique de la réaction utilisée soit compatible avec la durée de vie (« *potlife* », c'est-à-dire le temps pendant lequel la dispersion peut être appliquée sans altération du matériau final) acceptable pour l'application envisagée (en général 30 min, parfois plusieurs heures). Deux grandes catégories peuvent à nouveau être définies: soit un agent réticulant qui créera des pontages entre chaînes, le plus souvent au niveau des groupements carboxyliques; soit le mélange de deux dispersions aqueuses, l'une de polyol ou de PU hydroxylé, l'autre de polyisocyanate. Il s'agit alors de véritables dispersions de PU bicomposants (2K).

4.2.1. Réticulation par les polyaziridines

Les groupements aziridine réagissent au niveau des fonctions carboxyliques selon le schéma global proposé figure 12, qui décrit également des structures chimiques possibles.

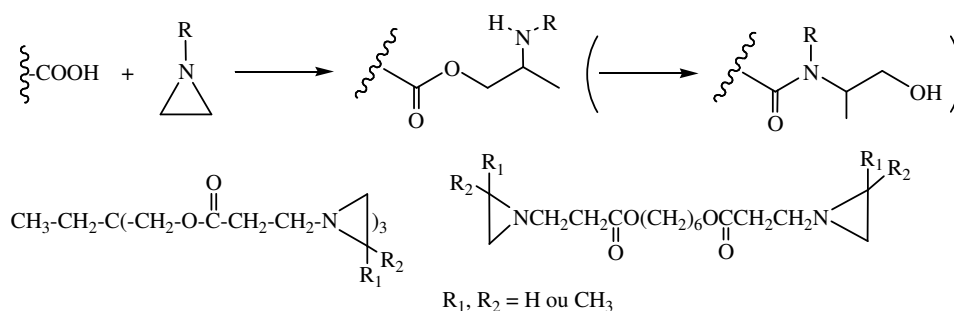


Figure 12. Réaction de réticulation par les polyaziridines, et exemples de di et triaziridines

Cette réaction peut intervenir à la température ambiante, mais elle est lente, aussi a-t-on parfois intérêt à opérer un traitement thermique (typiquement 120°C) [36,38], ce qui favorise également le réarrangement du β -aminoester intermédiaire en β -hydroxyamide et améliore les propriétés mécaniques finales des films [2,38]. De plus les fonctions aziridine sont sensibles à l'hydrolyse et les monomères représentés figure 12 entièrement solubles dans l'eau, quels que soient R et R_2 . Cependant la stabilité des mélanges peut être assurée par un maintien du pH à une valeur suffisamment élevée (pH > 8.0) [38,39]; la réaction est alors déclenchée par acidification du milieu ou par le séchage entraînant l'évaporation de l'amine de neutralisation. La réaction entre acides carboxyliques et aziridines est beaucoup plus rapide que celle avec l'eau; le *potlife* est d'environ 48 à 72 h [37].

Certains auteurs ayant comparé les différents moyens de post-réticuler les dispersions PU considèrent que les aziridines sont les agents les plus efficaces lorsque les seules fonctionnalités présentes sont des fonctions carboxyliques latérales [23, 37]. Si de plus le PU comporte des fonctions amine, une pré-réaction avec un diépoxyde peut être effectuée pour un maximum d'efficacité [39]. On peut noter qu'à nouveau les aziridines posent des problèmes de sensibilisation, et que l'on évoque également à leur sujet un certain caractère mutagène [37,

40]; ceci pourrait poser des problèmes au niveau de l'application, mais ils sont fortement limités par la dilution des ces composés dans les émulsions.

4.2.2. Réticulation par les polycarbodiimides

De même que les aziridines, les carbodiimides sont susceptibles de réagir à l'ambiante avec les motifs carboxyliques latéraux. La figure 13 montre les différentes réactions envisageables.

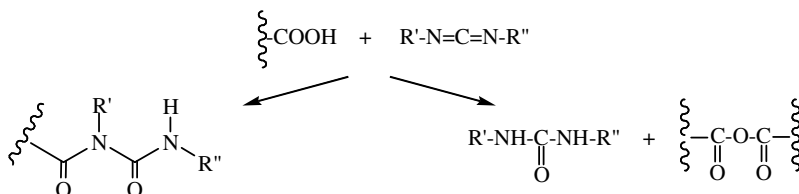


Figure 13. Réactions des fonctions carboxyliques latérales en présence de carbodiimide

La proportion acylurée/anhydride dépend des conditions de réaction. D'après certaines études concernant des systèmes particuliers, seuls les carbodiimides dérivés des isocyanates aliphatiques (hexaméthylène diisocyanate par exemple) pourraient réagir en quelques heures à l'ambiante, tandis qu'il faudrait plusieurs jours aux dérivés aromatiques; un mélange des deux pourrait donc s'avérer une bonne solution dans la mesure où les premiers sont beaucoup plus chers [41]; cependant cette différence de réactivité pourrait aussi ne refléter qu'une différence de solubilité ou de mobilité [37]. Un ordre de réactivité inverse a d'ailleurs été rapporté par d'autres auteurs [36, 42].

Ces composés peuvent être rendus hydrophiles ou directement émulsionnés dans la dispersion PU; cette dernière voie peut être préférable puisque ces réactifs sont aussi sensibles à l'hydrolyse. On en trouve actuellement sous forme de solutions aqueuses ou d'émulsions [43]. Les composés proposés (figure 14) sont généralement des oligomères de composition assez complexe:

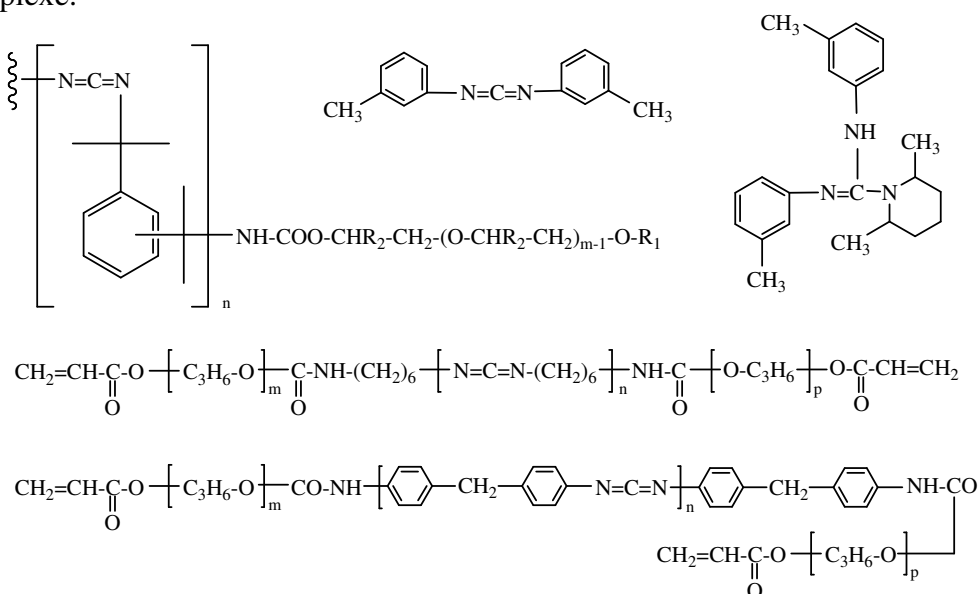


Figure 14. Exemples d'agents réticulants carbodiimides, polycarbodiimides et dérivés

Les performances des revêtements sont légèrement inférieures mais néanmoins proches de celles obtenues avec les aziridines [23, 37] mais la durée de vie au stockage serait un peu plus longue [44]. Ces deux modes de réticulation sont utilisés, seuls ou en combinaison avec d'autres réactions, dans les revêtements et les adhésifs à base de dispersions aqueuses de PU [45-47].

4.2.3. Réticulation par des alcoxy-silanes

Les motifs trialkoxy-silane peuvent en présence d'eau donner lieu à une réaction d'hydrolyse, suivie dans des conditions adéquates d'une condensation en silsesquioxanes. Ces motifs peuvent être apportés par un aminoalcoxy-silane utilisé comme agent de terminaison des chaînes PU lors de la synthèse [48], ou peuvent aussi être fixés par l'intermédiaire d'une réaction entre les fonctions carboxyliques et un époxyde, ainsi que le montre la figure 15.

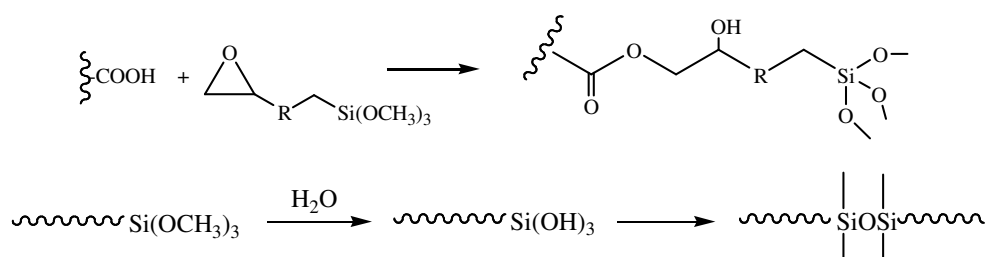


Figure 15. Réaction entre un époxy-silane et un PU stabilisé par des groupements carboxyliques, suivie d'une post-condensation

La condensation, et donc la réticulation, ne peuvent intervenir que lors du séchage après évaporation de l'eau; des acides ou des bases fortes peuvent être utilisés comme catalyseurs. L'hydrolyse des fonctions méthoxy-silane est très rapide et ce type de composé sera considéré pour les réactions à l'ambiante; au contraire, si l'on veut améliorer la stabilité des dispersions (monocomposants), on choisira des silanes encombrés (isopropoxy-silane par exemple). Par ailleurs, ces groupements silane sont également réactifs vis-à-vis de nombreux substrats et apporteront donc presque toujours une amélioration de l'adhérence des revêtements.

Le groupement époxyde peut provenir d'un motif glycidyle ou époxycyclohexyle [49, 50]. Les seconds sont plus stables dans l'eau et peuvent être destinés à des systèmes monocomposants tandis que les dérivés glycidoxy ne peuvent être utilisés que dans les bicomposants. Certains dérivés sont émulsionnables dans l'eau. Les performances des revêtements réticulés par le biais des dérivés silane sont un peu inférieures à celles conférées par les aziridines [23, 37] mais la stabilité dans le temps des dispersions est remarquable [49, 50].

4.2.4. Réticulation par un polyisocyanate hydrodispersable: systèmes "2K"

Pour une dispersion de PU non réactive, un simple polyisocyanate peut servir de réticulant grâce à son aptitude à polycondenser à l'humidité. Outre d'éventuels nœuds de réticulation, les

liaisons hydrogène entre les ponts urée formés confèreront une cohérence supplémentaire au matériau. Dans ce dernier cas, il n'y a même pas besoin de véritablement ajuster la quantité de réactif à ajouter, puisque plus celle-ci est importante et meilleures seront les propriétés du revêtement, alors qu'au contraire un excès des réticulants précédemment évoqués (aziridines, etc.) se traduit par une plastification du matériau [23].

Cependant si le polyuréthane de la dispersion aqueuse est encore porteur de fonctions hydroxyle, le réticulant le plus simple et a priori le plus efficace devrait également être... un polyisocyanate, qui devra toutefois se présenter sous une forme hydrodispersable, et la plus faiblement réactive possible vis-à-vis de l'eau pour posséder une stabilité maximale avant réaction. Ces systèmes à 2 composants ("2K") [51] font l'objet de nombreuses études à l'heure actuelle.

4.2.4.1 *Dispersions de polyols et de PU hydroxylés (PUD)*

Les dispersions utilisées comme "polyol" dans les systèmes 2K sont généralement soit des dispersions acryliques hydroxylées plus ou moins classiques, soit des dispersions de PU préparées par les procédures exposées au §.3 (PUD). A partir de ces formulations de base, de nombreuses variantes sont possibles.

En ce qui concerne les acryliques [37], les monomères de base comprennent généralement divers acrylates ou méthacrylates courants, parfois du styrène, ainsi qu'un méthacrylate d'hydroxyalkyle et de l'acide méthacrylique; les monomères non fonctionnels permettent d'ajuster la T_g, tandis le taux de molécule hydroxylée peut être relié au degré de réticulation du revêtement et que le taux d'acide permet de contrôler la stabilité des dispersions; les masses molaires sont typiquement de l'ordre de $M_n = 15\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_w = 35\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Certains auteurs [52] font parfois la distinction entre les véritables "dispersions", dites aussi par certains "dispersions secondaires", plus hydrophiles, où les particules sont de petite taille (< 0,08 μm) et la frontière polymère-eau diffuse (obtenues par synthèse en solvant miscible avec l'eau, typiquement un monoéther de glycol, puis dispersion dans l'eau), et les "dispersions primaires" ou "émulsions", obtenues par synthèse directe en émulsion dans l'eau, plus hydrophobes et où les particules sont plus grosses (0,08 - 0,5 μm) avec une frontière polymère-eau nettement marquée. Les "émulsions" sont moins chères et bien adaptées à des séchages rapides avant réticulation chimique dans des conditions douces (bois, ameublement). Elles conviennent surtout aux isocyanates autoémulsionnables et très hydrophiles (voir ci-après) (d'où souvent des films mats et parfois peu résistants aux solvants), mais demandent des taux de NCO plus faibles et offrent donc plus de latitude sur la structure du polyol. Au contraire, les "dispersions" acceptent les isocyanates conventionnels mais exigent des taux de NCO élevés; elles donnent lieu à des séchages plus lents où le processus essentiel est la réticulation chimique, les phénomènes physiques ayant relativement peu d'importance, et au final des revêtements brillants avec une bonne résistance aux solvants [52, 53].

Quant aux PUD, elles sont le plus souvent élaborées à partir de segments souples polyester ou polycarbonate (moins sensibles à l'hydrolyse), d'isophorone diisocyanate (IPDI), de dicyclohexylméthane diisocyanate (H₁₂MDI) ou d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et de DMPA neutralisé par la triéthylamine; les chaînes sont fonctionnalisées hydroxyle à leur extrémité en étant terminées par des aminoalcools [37]. Rappelons que les isocyanates

aliphatiques et cycloaliphatiques, bien qu'un peu plus chers, sont préférés aux aromatiques d'une part parce qu'ils ne donnent aucune coloration (pas de jaunissement aux UV) et que la durabilité en extérieur des produits dérivés est donc meilleure, mais aussi en raison de la plus grande réactivité des aromatiques vis-à-vis de l'eau. Le HDI a tendance à conduire à des dispersions de plus faible viscosité, plus facilement dispersables dans l'eau et donnant des films assez flexibles, résistants à la rayure et très brillants. L'IPDI conduit plutôt à des revêtements à séchage rapide et de plus grande dureté; le H₁₂MDI donne un comportement intermédiaire [37].

4.2.4.2 *Polyisocyanates hydrodispersables ou autoémulsionnables*

Quant aux polyisocyanates, deux "philosophies" principales coexistent concernant leur dispersabilité dans l'eau: soit on disperse des réactifs conventionnels non modifiés, de préférence très hydrophobes et de faible viscosité, éventuellement en présence d'un tensioactif; soit les molécules sont préalablement modifiées par des motifs non ioniques (greffage d'une chaîne polyéther par exemple) ou ioniques [37].

Les isocyanates conventionnels sont souvent des dérivés de l'IPDI ou du HDI, ces derniers étant les moins visqueux. Il peut s'agir par ordre de viscosité croissante de dimères ou d'allophanates, de trimères, ou de biurets (figure 3). Bien que ce ne soit pas souhaitable, on peut être amené à les diluer par un peu de solvant pour abaisser la viscosité et faciliter la dispersion; la PUD elle-même fait souvent office de tensioactif pour l'isocyanate [52, 54].

La modification chimique la plus courante consiste à faire réagir une partie des fonctions NCO d'un isocyanate polyfonctionnel (typiquement trimère-isocyanurate du HDI ou de l'IPDI) avec un monoéther de polyoxyéthylène. Cette chaîne stabilise d'autant plus la dispersion d'isocyanate qu'elle est plus longue, cependant il existe un certain seuil au-delà duquel elle est susceptible de cristalliser, et où la résistance finale à l'eau sera mauvaise; aussi recommande-t-on une masse comprise entre 120, n=2, et 1040, n=24 pour la partie polyoxyéthylène [55]. Une double substitution par deux motifs, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe, peut conduire à de meilleures stabilités dans l'eau [37]. Enfin, l'addition d'un tensioactif protecteur peut également empêcher totalement la perte des fonctions NCO par réaction avec l'eau [56].

Des isocyanates modifiés par des motifs ioniques peuvent de même être obtenus en faisant partiellement réagir les fonctions NCO avec des sels organiques porteurs de groupements réactifs [37].

4.2.4.3 *Stœchiométrie et catalyseurs*

A cause de la réactivité des isocyanates vis-à-vis de l'eau, il est difficile avec les systèmes 2K de véritablement ajuster la stœchiométrie OH/NCO comme on peut le faire pour les systèmes bicomposants classiques. C'est pourquoi il est très souvent recommandé d'utiliser un rapport (index) NCO/OH = 1,5 à 2 afin d'obtenir les propriétés optimales [23, 36, 37, 51, 53]. On note que si la fonctionnalité en OH du polyol est très importante, cette augmentation de l'index a moins d'effet; elle est également moins nécessaire pour les applications à haute température, l'évaporation de l'eau étant alors rapide. Il existe cependant une exception

concernant un isocyanate conventionnel particulièrement hydrophobe, qui résulte de la réaction de trois molécules de *m*-tétraméthylxylène diisocyanate (TMXDI) sur le triméthylolpropane (TMP). L'utilisation des dispersions aqueuses de cet adduit TMXDI-TMP a fait l'objet de plusieurs études qui montrent toutes que les meilleures propriétés peuvent être obtenues dès la stœchiométrie NCO/OH = 1 [57,58]. Mais avec cet isocyanate très rigide, il est nécessaire d'employer un polyol acrylique à bas Tg (< 0°C) pour permettre une réaction à l'ambiante sans que n'intervienne aucune restriction de mobilité; le *potlife* est alors de 7 à 8 heures.

Les composants isocyanate des systèmes 2K étant beaucoup plus chers que les polyols, il convient de perdre le minimum de fonctions NCO par réaction avec l'eau. Un catalyseur peut donc s'avérer fort utile s'il est capable d'accélérer beaucoup plus la réaction isocyanate-alcool qu'isocyanate-eau. Ainsi, le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), l'un des catalyseurs les plus classiques dans la synthèse de polyuréthanes en masse, n'est pas le meilleur candidat pour les systèmes aqueux: il s'hydrolyse rapidement, est inhibé par les fonctions carboxyliques, et le rapport de vitesse entre les systèmes butanol/H₁₂MDI et eau/H₁₂MDI en présence de ce catalyseur n'est que d'environ $r = 2$, c'est-à-dire inférieur à la valeur mesurée sans catalyseur

($r = 2,8$). En revanche d'autres composés organométalliques donnent de bien meilleures sélectivités, comme les acétylacétonates de manganèse ($r = 3,75$) et surtout de zirconium ($r = 6,25$) [37] ainsi que d'autres complexes du zirconium IV [59]. Ces derniers composés sont très sensibles à l'hydrolyse, aussi est-il recommandé, contrairement à l'habitude, de les incorporer aux isocyanates plutôt qu'aux polyols; la stabilité au stockage du mélange catalyseur/isocyanate est quant à elle tout à fait satisfaisante. Avec Zr(AcAc)₄, l'acétyl acétate de zirconium, on a pu formuler des systèmes 2K stables durant plusieurs heures et fournissant des revêtements brillants, tandis que dans les mêmes conditions le DBTDL entraînait un moussage (dû au dégagement de CO₂, § 2.2) et une gélification prématurée de la dispersion et conduisait à des revêtements mats [37].

4.2.4.4 Mise en œuvre des systèmes 2K et formation des films

Les dispersions aqueuses de PU visent à remplacer à terme les formulations en milieu solvant dans tout type d'application, y compris celles où les exigences sont sévères et où elles devront faire preuve de très grandes performances (carrosserie automobile par exemple). Pour assurer une absence totale de défauts au niveau des pièces finies, il est donc fondamental de contrôler parfaitement leur mise en œuvre. Or celle des systèmes 2K, que ce soit sous forme de revêtements ou d'adhésifs, fait intervenir plusieurs phénomènes physico-chimiques complexes, simultanés et parfois concurrents (évaporation de l'eau, coalescence des particules, réactions alcool-isocyanate et eau-isocyanate, émission de gaz carbonique, changement de viscosité, augmentation de Tg...) et qui dépendent en outre de la température, de l'hygrométrie et de l'épaisseur du revêtement. Avant l'application, pendant la période où les deux constituants aqueux sont mélangés, la plupart de ces phénomènes peuvent commencer à se manifester. Plusieurs études ont été menées dans le but de mieux comprendre et d'essayer de découpler ces différents événements qui contrôlent la durée de vie en pot (« potlife ») du mélange [52-54].

– Le taux de cisaillement appliqué pour mélanger les deux dispersions a une grande importance; il ne doit être ni trop faible ni trop important pour conduire à des distributions de tailles de particules uniformes et suffisamment resserrées [37]. Les meilleurs résultats sont obtenus quand les deux viscosités des dispersions initiales sont proches et les tailles petites.

– Dans le mélange, une réaction prématurée entre isocyanates et hydroxyles peut conduire à la formation d'écorces autour des particules et compromettre par la suite la coalescence lors de la formation du film. La réaction des fonctions NCO avec l'eau produit, quant à elle, du CO₂ qui va engendrer des bulles et abaisser le pH; ceci peut induire une contraction des particules accompagnée d'un abaissement de la viscosité globale de la dispersion, même si celle de la phase dispersée augmente [54]. Contrairement aux systèmes solvantés où la viscosité augmente régulièrement après mélange, celle des systèmes 2K passe donc souvent par un maximum; mais il arrive néanmoins qu'elle augmente [53]. En conséquence il est difficile d'utiliser ce paramètre pour un suivi du *potlife*. A titre d'exemple, certains auteurs ont observé pendant un séjour de 4-5h à l'ambiante une diminution du taux de fonctions NCO de 20% environ; 1/3 d'entre elles ayant formé des uréthanes, et les 2/3 restant ayant réagi avec l'eau pour former des ponts urée et du CO₂ (d'où une diminution du pH de 7,8 à 6,9) [52]. La nature du polyol joue un très grand rôle dans la vitesse de consommation des NCO [53]. C'est donc la génération de CO₂ qui sera finalement le facteur déterminant pour la durée de vie en pot, d'où l'importance d'ajuster au mieux la nature et la quantité de catalyseur (voir plus haut).

– Une fois le revêtement appliqué, le gaz carbonique peut continuer à se dégager tant qu'une quantité d'eau suffisante est encore présente. Ce gaz peut soit se redissoudre dans le film polymère en formation, soit se dégager sous forme de bulles qui peuvent être éliminées en surface ou piégées à l'intérieur; cette dernière éventualité étant bien sûr totalement à proscrire pour les applications "revêtements". Cependant l'évaporation de l'eau est en général rapide (à l'ambiante, il en reste typiquement moins de 2 à 3% au bout de 30 min) [52, 54]. Dans un exemple, seules 6% des fonctions isocyanate sont consommées pendant ces mêmes 30 minutes [52]; 90% ont disparu au bout de 24h et les 100% sont atteints après quelques jours. Mais 60% de ces fonctions auront finalement réagi pour donner des liaisons urée, simplement à cause de l'humidité résiduelle en équilibre avec celle de l'air dans ces conditions (environ 1%). Si au contraire on chauffe par exemple à 130°C, le taux d'eau résiduelle tombe en quelques minutes au-dessous de 0,5%, et le taux de NCO transformé au final en urée n'est que de 10% [52]. L'élévation de la température augmente en revanche le taux de réaction entre isocyanates et fonctions carboxyliques latérales.

– Enfin il est important de contrôler la rhéologie lors de l'application; la viscosité à faible cisaillement doit être suffisamment élevée pour empêcher un étalement trop important, ou des coulures, mais pas trop pour ne pas piéger de bulles ou de mousse de CO₂; le problème est d'autant plus critique que le revêtement est épais. Ceci est intimement lié à la vitesse d'évaporation de l'eau (humidité relative) et à la cinétique de réaction (température), et l'on doit éviter la formation prématurée d'une "peau" en surface.

La nature des applications visées va bien évidemment conditionner la nature chimique des constituants à utiliser en fonction des propriétés requises (compromis dureté/flexibilité, résistance à l'eau, aux solvants, aux agressions chimiques, à l'abrasion, au gravillonnage,

durabilité intérieur/extérieur, brillance, adhésion sur divers substrats, stabilité des propriétés mécaniques...). Mais elle est également forcément associée à certains types de mise en œuvre particuliers, avec des conditions bien précises qui limiteront de fait aussi la gamme de procédés de post-réticulation envisageables, notamment pour ce qui concerne l'atmosphère et la température. Le choix de ces procédés doit donc se faire en fonction d'un ensemble de critères, ainsi que l'illustrent certaines applications exposées ci-après.

5. Applications et utilisations des PU aqueux

Les soucis actuels de nos sociétés et des pouvoirs publics pour assurer une meilleure protection de l'environnement poussent au développement des dispersions aqueuses de polyuréthanes pour remplacer leurs homologues solvantés, ainsi que d'autres types de formulation. La substitution n'est envisageable que si les performances obtenues sont au moins équivalentes et si cela n'entraîne pas la mise au point de procédés complexes et onéreux. Trois domaines d'applications paraissent particulièrement demandeurs: les revêtements, les joints et adhésifs, et le traitement des textiles, du papier et du cuir [37]. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'assurer une stabilité dimensionnelle, ou d'améliorer la résistance à la salissure ou à l'usure; le latex PU peut aussi servir de liant pour imprégner directement un textile (gants ménagers) ou pour fixer un pigment lors d'une opération de teinture; enfin, des substituts du cuir sont obtenus par collage d'un film plastique (généralement PVC ou PU) sur un textile par l'intermédiaire d'un PU aqueux; et ces mêmes PU aqueux prennent également une part de plus en plus importante dans le domaine des revêtements de finition du cuir naturel (les dispersions de PU occupent actuellement environ 12% de ce marché, ce qui représente à peu près 22000 tonnes par an) [60].

Les applications en tant qu'adhésifs sont très courantes et nombreuses pour stratifier des assemblages de matériaux divers: bois, plastiques, panneaux de fibres, non-tissés, multicouches polymères/métaux... dans le mobilier et l'automobile. L'une des applications les plus importantes des systèmes 2K était jusqu'à il y a peu la réalisation de bois contreplaqué, afin de réduire l'utilisation de formaldéhyde. Dans toutes ces applications, on apprécie à la fois la transparence et la très bonne résistance à l'eau, y compris bouillante, de ces adhésifs.

Mais les potentialités des dispersions aqueuses de PU sont peut-être les plus grandes dans le domaine des revêtements, avec à la clé des marchés importants tels que l'automobile. On prévoyait pour l'année 2003 une consommation de 2 millions de tonnes de revêtements pour le secteur des véhicules à moteur, dont 1,2 millions pour le seul montage d'origine (et sans parler des adhésifs); à comparer à la production mondiale annuelle de l'ensemble des polymères synthétiques, légèrement inférieure à 200 millions de tonnes dans le début des années 2000) [61].

Dans le secteur de l'automobile, on peut en effet distinguer deux domaines: le montage d'origine sur chaîne (souvent baptisé en anglais OEM, "Original Equipment Manufacturing"), et la réparation. Le premier autorise un chauffage jusqu'à 130-140°C, tandis que dans le second cas on peut difficilement envisager de dépasser 60 à 80°C [47]. Ce secteur particulier est encore largement dominé par les bicomposants solvantés, qui occupaient en 2000, 78% du marché européen, et 60% (chiffre en augmentation) du marché mondial [52]. Les législations

en matière de limitation des composés organiques volatils étant de plus en plus sévères, on peut envisager deux solutions de remplacement: d'une part les composés à très haut taux de solide et les poudres, et d'autre part les dispersions aqueuses.

Pour les OEM, on compte 4 couches déposées successivement sur le substrat métallique [de l'intérieur vers l'extérieur: electrocoat, primer, basecoat (contenant les pigments colorés) et clearcoat]; les dispersions aqueuses de PU sont actuellement déjà utilisées sur métaux, aussi bien pour les primaires que pour les revêtements externes (basecoat, clearcoat) pigmentés ou transparents; les parties polyol sont souvent soit des PUD, soit des dérivés acryliques. Outre les réactions alcool-isocyanate, les chimies des aziridines, des carbodiimides et des silanes sont souvent mises en jeu [37].

Des dispersions aqueuses commerciales existent également pour la réparation [62]. Le choix de l'isocyanate de base dépend de la teinte, le TMXDI (qui donne de plus faibles viscosités) tolérant mieux les quantités importantes de pigments organiques des couleurs franches, alors que le H₁₂MDI est recommandé pour les peintures métallisées (en facilitant l'orientation des microfeuilletts d'aluminium) [62]. L'adduit TMXDI/TMP, associé à un catalyseur stannique, conduit à des résultats équivalents aux systèmes solvantés, tant du point de vue performances que temps de séchage [58]. D'autres auteurs recommandent des polyisocyanates plus hydrophiles, qui ne requièrent pas d'équipements spéciaux à fort cisaillement pour pouvoir être correctement dispersés [52].

Les latex PU trouvent aussi des applications dans divers revêtements d'entretien et dans la finition du bois (parquets et ameublement). Le mobilier domestique est peu exigeant pour ce qui est des performances du revêtement et notamment de son taux de réticulation; aussi peut-on se permettre de faire des économies en choisissant un index NCO/OH faible (proche de 1). En revanche, pour le mobilier de bureau ou de laboratoire, les contraintes sont plus sévères et des valeurs plus élevées doivent être utilisées. En ameublement, on peut envisager d'effectuer le séchage et la réticulation au-dessus de l'ambiante (par exemple 50°C); mais elle ne peut avoir lieu qu'à l'ambiante pour le traitement des parquets, ce qui sous-entend un système plus réactif. Dans cette dernière application, les dispersions aqueuses représentent un gros progrès puisqu'elles permettent de s'affranchir des odeurs de solvant tout en conservant les propriétés de résistance à l'abrasion du revêtement.

Enfin, l'un des avantages reconnus des polyuréthanes est leur capacité à adhérer sur de nombreux substrats, et notamment sur les polymères. C'est pourquoi ils sont très utilisés pour revêtir les matériaux plastiques les plus divers [37], en évitant souvent l'application d'une couche de primaire supplémentaire. Là encore, les dispersions aqueuses sont amenées à prendre le pas sur leurs homologues solvantés. On peut citer deux exemples d'applications actuelles où les latex PU sont en train de s'imposer:

- d'une part, le revêtement de surface des balles de golf. Ces objets travaillent dans des conditions relativement sévères (conditions climatiques extrêmes, environnements très variables avec longs séjours dans l'eau possibles), sont soumis à une forte abrasion et sont régulièrement sollicités en flexion chaque fois qu'ils sont frappés [63]. Une altération du revêtement n'est pas seulement préjudiciable du point de vue esthétique (perte de la brillance) mais il compromet également l'aérodynamique de la balle. Les latex PU fournissent d'excellentes réponses à toutes ces contraintes; de plus certains adhèrent bien, sans primaire,

au matériau enrobant les balles (copolymère éthylène-co-acide méthacrylique partiellement ionisé) [64]. Les dispersions peuvent être post-réticulées par des aziridines [63], ou être des systèmes 2K pour lesquels l'absence de dégagement de CO₂ est bien maîtrisée [65].

– d'autre part, les revêtements dits "*soft-feel*" qui font leur apparition sur de nombreux objets de la vie quotidienne. Ces surfaces mates et en apparence souples, donnant un toucher chaud et velouté, peuvent provenir de matériaux massifs mais sont beaucoup plus simplement obtenues par l'application d'un revêtement adéquat sur un substrat plus quelconque et moins onéreux. En particulier, ce genre d'effet est recherché pour les tableaux de bord de voiture [52]. Il était auparavant obtenu par le collage d'un film de PVC moussé sur sa face intérieure. La migration du plastifiant était en partie responsable de l'encrassement du pare-brise et de la désagréable "odeur de neuf" du véhicule. L'utilisation d'un revêtement PU 2K, qui adhère souvent directement au substrat, est évidemment beaucoup plus simple à mettre en œuvre. Les dispersions aqueuses se montrent à la fois meilleures que le PVC (par rapport à l'encrassement) et que leurs équivalents solvantés (du point de vue qualité du toucher), et présentent aisément l'aspect mat recherché [52].

6. Conclusion

Si la mise au point des dispersions aqueuses de polyuréthane a été longue, elle a maintenant abouti à une technologie bien maîtrisée et polyvalente, offrant de véritables alternatives viables tant du point de vue économique qu'écologique aux systèmes solvantés. Ils sont déjà utilisés commercialement dans plusieurs grands domaines: adhésifs (stratifiés, automobile), revêtements intérieur/extérieur (automobile) et finition du cuir. De multiples nouvelles applications sont envisageables dans les domaines des adhésifs et des revêtements protecteurs. Actuellement, de nombreuses utilisations font appel à des réactions de post-réticulation à chaud ou aux UV (systèmes "1K") ou à l'ambiante ("2K") et c'est sur ces problématiques que semblent aujourd'hui se concentrer les diverses recherches. Cependant les latex PU présentent encore parfois certaines faiblesses, la plus grande restant leur coût élevé par rapport à d'autres dispersions aqueuses polymères avec lesquelles ils peuvent se trouver en concurrence (par exemple résines acryliques pour les revêtements automobiles, polyacrylates ou polybutadiènes pour le cuir), ce qui limite parfois leur utilisation. Un autre désavantage peut être une trop grande hydrophilie, due à la présence des motifs servant à stabiliser la dispersion aqueuse et qui sont bien sûr encore présents dans le polymère final. Les problèmes à résoudre sont donc de deux ordres:

1) améliorer encore et toujours la synthèse de dispersions aqueuses, en obtenant des distributions de taille les plus fines et les mieux contrôlées possibles, tout en diminuant au maximum les proportions de motifs hydrophiles, et les coûts de production (en solution, les tailles sont mieux maîtrisées mais il faut ensuite éliminer le solvant; en masse, il est parfois difficile de contrôler l'exothermie). On se doit aussi d'obtenir les masses molaires les plus élevées possible, tout en conservant une viscosité assez basse pour pouvoir ensuite additionner le maximum de charges ou de pigments (afin d'élargir la gamme des couleurs proposées dans des applications revêtements), ce qui peut signifier de diminuer au maximum

les liaisons hydrogène. Ces masses molaires élevées sont ensuite nécessaires pour accéder, après post-réticulation, à des films suffisamment souples.

2) améliorer les moyens de post-réticulation existants, en les rendant là encore plus rapides (photoréticulation de systèmes hybrides polyuréthane-acrylate), moins coûteux, et en limitant l'usage de certains co-réactifs réputés toxiques.

En contrepartie, la flexibilité et la capacité des PU à adhérer à de multiples substrats les rendent irremplaçables pour certaines applications. C'est pourquoi ils sont amenés à s'approprier de nombreux marchés; c'est en tout cas la conviction des grands fournisseurs (Bayer, BASF, Rhodia, Rohm & Haas...) qui ont engagé et poursuivent de nombreuses études sur le sujet et qui mettent d'ores et déjà à disposition des utilisateurs une gamme importante de formulations aqueuses.

Références bibliographiques

1. Dieterich D (1981). Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. *Prog Org Coat*, **9** : 281-340.
2. Rosthauser JW, Nachtkamp K (1987). Waterborne polyurethanes. *Adv Urethane Sci Technol*, **10** : 121-162.
3. Schlack P (16/06/1943). Verfahren zur Herstellung von linearen Polyharnstoffen und bzw. oder Polythioharnstoffen. *Br. All 920 512 (Bobingen AG für Textil-Faser)*.
4. Gensel H, Windemuth E (8/06/1949). Verfahren zum Beschichten von Textilien. *Br. All 819 086 (Bayer)*.
5. Mallonee JE (21/05/1954). Stable polyurethane latex and process of making same. *Br. US 2 968 575 (duPont de Nemours)*
6. Dawn RC, Nichols NS (27/04/1964 puis 29/01/1968). Aqueous dispersions of polyurethane polymers. *Br. US 3 437 624, (Wyandotte Chemicals Co)*.
7. Saunders JH, Frisch KC (1962). *Polyurethane Chemistry and Technology, Part I: Chemistry*. Wiley Interscience, New York.
8. Polyurethane emulsions (9/10/1970). *Br. GB 1 310 728 (Dunlop)*.
9. Davis P, Grace OM (5/02/1968). Nonionic urethane latices having improved low temperature stability. *Br. US 3 563 943 (Wyandotte Chemicals Co)*.
10. Mequanint K, Sanderson R (2003). Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersions: synthesis and crosslinking with melamine formaldehyde resin. *Polymer*, **44** : 2631-2639.
11. Yang CH, Lin SM, Wen TC (1995). Application of statistical experimental strategies to the process optimization of waterborne polyurethane. *Polym Eng Sci*, **35** : 722-730.

12. Kim BK, Lee YM (1992). Polyurethane ionomers from cycloaliphatic diisocyanate and polytetramethylene glycol. *J.M.S. Pure Appl Chem*, **A29** : 1207-1221.
13. Lee YM, Kim TK, Kim BK (1992). Aqueous polyurethane dispersions: effects of DMPA and bisphenol A polyol on dispersion and physical properties of emulsion cast films. *Polym Int*, **28**: 157-162.
14. Jang JY, Jhon YK, Cheong IW, Kim JH (2002). Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, **196** : 135-143.
15. Harjunalanen T, Lahtinen M (2003). The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. *Eur Polym J*, **39** : 817-824.
16. Kim BK, Lee YM (1994). Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments. *J Appl Polym Sci*, **54** : 1809-1815.
17. Lahtinen M, Price C (2002). Aqueous poly(urethane-urea) dispersions and cast films based on m-TMXDI. 1. Structure-property relationships. *Polym Int*, **51** : 353-361.
18. Jhon YK, Cheong IW, Kim JH (2001). Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, **179** : 71-78.
19. Hourston DJ, Williams GD, Satguru R, Padget JC, Pears D (1999). The influence of the degree of neutralization, the ionic moiety, and the counterion on water-dispersible polyurethanes. *J Appl Polym Sci*, **74** : 556-566.
20. Mequanint K, Sanderson RD (2002). Phosphated polyurethane dispersions: synthesis, emulsification mechanisms and the effect of the neutralising base. *Macromol Symp*, **178** : 117-130.
21. Wicks DA, Wicks Jr ZW (1999). Blocked isocyanates III. Part A. Mechanisms and chemistry. *Prog Org Coat*, **36** : 148-172.
22. Wicks DA, Wicks Jr ZW (2001). Blocked isocyanates III. Part B. Uses and applications of blocked isocyanates. *Prog Org Coat*, **41** : 1-83.
23. Coogan RG (1997). Post-crosslinking of water-borne urethanes. *Prog Org Coat*, **32** : 51-63.
24. Tennebroek R, Geurts J, Overbeek A, Harmsen A (1997). Self-crosslinkable urethanes and urethane/acrylics. *Eur Coat J*, 1016-1021.
25. Kaizerman S, Aloia RR (12/11/1975). Polyurethane latices modified by a vinyl polymer. *US Pat 4 198 330*, American Cyanamid Company.
26. König J, Süling C, Nachtkamp K (29/02/1984). Aqueous dispersions of graft polymers or copolymers. A process for their production and their use as hydrophobizing and oleophobic agents for textiles. *Br. All 3 407 362*, *Br. US 4 636 545* (Bayer AG).

27. Tharanikkarasu K, Kim BK (1999). Modification of aqueous polyurethane dispersions via tetraphenylethane iniferters. *J Appl Polym Sci*, **73** : 2993-3000.
28. Meixner J, Kremer W (14/02/1992). Hydrophilic, olefinically unsaturated polyurethanes and their use as reactive emulsifiers. *Br. Eur 501 247, Br. US 5 189 133 (Bayer AG)*.
29. Kim JY, Suh KD (1996). Synthesis of poly(ethylene glycol)-modified urethane acrylates and their soap-free emulsification. *Makromol Chem Phys*, **197** : 2429-2436.
30. Song ME, Kim JY, Suh KD (1996). Preparation of UV-curable emulsions using PEG-modified urethane acrylates: the effect of nonionic and anionic groups. *J Appl Polym Sci*, **62** : 1775-1782.
31. Park NH, Suh KD, Kim JY (1997). Preparation of UV-curable PEG-modified urethane acrylate emulsions and their coating properties. II. Effect of chain length of polyoxyethylene. *J Appl Polym Sci*, **64** : 2657-2664.
32. Suh KD, Chon YS, Kim JY (1997). Preparation of UV-curable PEG-modified urethane acrylate emulsions and their coating properties. III. Effects of epoxy acrylate. *Polym Bull*, **38** : 287-294.
33. Yang J, Wang Z, Zeng Z, Chen Y (2002). Chain-extended polyurethane-acrylate ionomer for UV-curable waterborne coatings. *J Appl Polym Sci*, **84** : 1818-1831.
34. Tauber A, Scherzer T, Mehnert R (2000). UV curing of aqueous polyurethane acrylate dispersions. A comparative study by real-time FTIR spectroscopy and pilot scale curing. *J Coat Technol*, **72** (911) : 51-60.
35. Blank WJ, Tramontano VJ (1996). Properties of crosslinked polyurethanes dispersions. *Prog Org Coat*, **27** : 1-15.
36. Noble KL (1997). Waterborne polyurethanes. *Prog Org Coat*, **32** : 131-136.
37. Wicks ZW Jr, Wicks DA, Rosthauser JW (2002). Two-package waterborne urethane systems. *Prog Org Coat*, **44** : 161-183.
38. Chen GN, Chen KN (1997). Self-curing behaviors of single pack aqueous-based polyurethane system. *J Appl Polym Sci*, **63** : 1609-1623.
39. Chen GN, Chen KN (1998). Dual-curing of anionic aqueous-based polyurethanes at ambient temperature. *J Appl Polym Sci*, **67** : 1661-1671.
40. Pollano G (1997). Crosslinking with aziridines. *ACS Polym Mater Sci Eng*, **77** : 383-384.
41. Watson SL Jr, Humphreys GR (29/11/1984). Method of using mixed aliphatic/aromatic polycarbodiimides. *Br. US 4 587 301 (Union Carbide Co)*.
42. Brown WT, Day JC (29/04/1994). Aromatic polycarbodiimide crosslinkers. *Br. US 5 574 083, (Rohm and Haas)*.

43. Bender HS, Tamura T, Imashiro Y (2003). Carbodilite, a new generation of waterborne crosslinking technology. *Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, **30th** : 321-344; www.nisshinbo.co.jp/seihin/rd/carbo_e.html.
44. Watson SL Jr (23/02/1984). Low-temperature crosslinking of water-borne resins. *Br. Eur O 121 083 (Union Carbide Co)*.
45. Wickert FA (17/01/1990). Ambient cure protective coatings for plastic substrates. *Br. US 5 066 705 (Glidden)*.
46. Nakajima M, Coalson RL, Olson KG, Desai UC (20/09/1996). Water-based vacuum forming laminating adhesive. *Br. US 5 652 299 (PPG Industries)*.
47. Meisenburg U, Nienhaus E, Seidemann R, Mayer B, Tye AJ (26/03/1994). Aqueous multicomponent polyurethane coating composition, process for its preparation and its use in methods of producing a multicoat finish. *Br. All 4 410 557, Br. US 5 834 555 (BASF)*.
48. Lewandowski K, Krepski LR, Mickus DE, Roberts RR, Heilmann SM, Larson WK, Purgett MD, Koecher SD, Johnson SA, McGurran DJ, Rueb CJ, Pathre SV, Thakur KAM (2002). Synthesis and properties of waterborne self-crosslinkable sulfo-urethane silanol dispersions. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **40** : 3037-3045.
49. Chen MJ, Osterholtz FD, Chaves A, Ramdatt PE, Waldman BA (1997). Epoxy silanes in reactive polymer emulsions. *J. Coat Technol*, **69** (875) : 49-55.
50. Chen MJ, Ramdatt PE, Cai W (1998). Silane curing agents in waterborne coatings. *Eur Coat J*, **(7-8)** : 532-537.
51. Jacobs PB, Yu PC (1993). Two-component waterborne polyurethane coatings. *J Coat Technol*, **65** (822) : 45-50.
52. Melchior M, Sonntag M, Kobusch C, Jürgens E (2000). Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings. *Prog Org Coat*, **40** : 99-109.
53. Hawkins CA, Sheppard AC, Wood TG (1997). Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection. *Prog Org Coat*, **32** : 253-261.
54. Hegedus CR, Gilicinski AG, Haney RJ (1996). Film formation mechanism of two-component waterborne polyurethane coatings. *J Coat Technol*, **68** (852) : 51-61.
55. Jacobs PB, Potter TA (27/02/1992). Water dispersible polyisocyanates. *Br. US 5 200 489 (Miles Inc.)*.
56. Watanabe S, Ibuki I (28/06/1996). Polyisocyanate composition having high emulsifiability and stability, and aqueous coating composition comprising the composition. *Br. US 5 852 111 (Asahi Kasei Kogyo)*.
57. Fiori DE (1997). Two-component water reducible polyurethane coatings. *Prog Org Coat*, **32** : 65-71.

58. Ley DA, Fiori DE, Quinn RJ (1999). Optimization of acrylic polyols for low VOC two-component water reducible polyurethane coatings using tertiary isocyanate crosslinkers. *Prog Org Coat*, **35** : 109-116.
59. Blank WJ, He ZA, Hessel ET (1999). Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts. *Prog Org Coat*, **35** : 19-29.
60. Dix JP, Kirchner W (2002). Applications in the leather industry. *In* : Urban D, Takamura K. *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 283-300.
61. Grandhee S (2002). Applications for automotive coatings. *In* : Urban D, Takamura K. *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 163-189.
62. Rink HP, Mayer B (1998). Water-based coatings for automotive refinishing. *Prog Org Coat*, **34** : 175-180.
63. Nealon JL, Kennedy TJ (2/07/1993). Method of finishing a golf ball or the like. *Br. US 5 300 325 (Lisco)*.
64. Blair MA, Ford RA (21/01/1994). Water-reducible golf ball coating. *Br. US 5 461 109, Guardsman Products*.
65. St Laurent D, Spice E (3/06/1997). Water-reducible coating. *Br. US 5 830 938 (Morton Int)*.

Annexe

Tableau 1. Principaux di et triisocyanates commerciaux

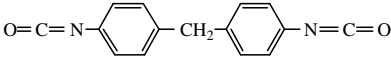
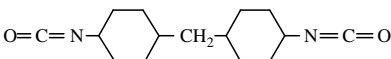
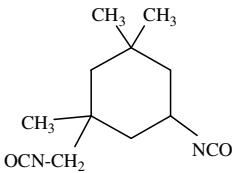
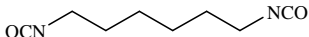
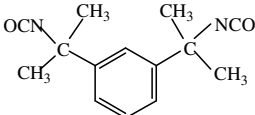
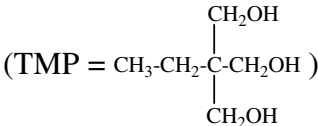
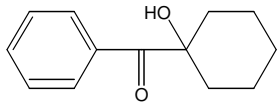
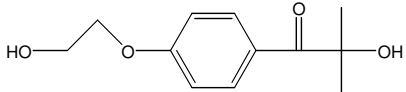
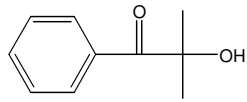
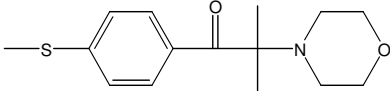
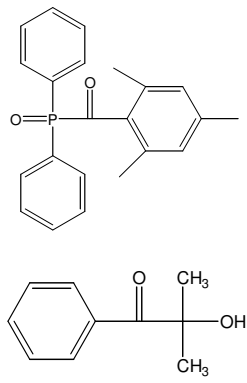
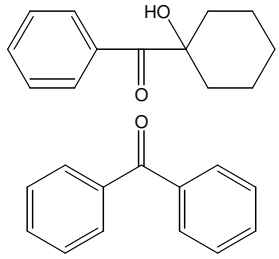
nom chimique (acronyme)	formule	principaux fournisseurs
4,4'-diisocyanatodiphénylméthane (MDI)		Bayer, Hunstman
4,4'-diisocyanatodicyclohexylméthane (HMDI, H ₁₂ MDI)		Bayer
isophorone diisocyanate (IPDI)		Rhodia, Degussa
trimère (isocyanurate) de l'IPDI		Rhodia, Degussa
1,6-diisocyanatohexane (HDI)		Rhodia
trimère (isocyanurate) du HDI		Rhodia, Bayer
1,3-bis(1-isocyanato-1-méthyl-éthyl) benzène (TMXDI)		Cytec
composé d'addition TMXDI-TMP (Cythane 3174 [®])		Cytec

Tableau 2. Exemples de photoamorceurs utilisés dans la réticulation de dispersions aqueuses de polyuréthanes

Nom Chimique	Nom Commercial (Fournisseur : Ciba)	Structure chimique
1-hydroxycyclohexylphénylcétone	Irgacure 184	
1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phényl-2-méthyl]-1-propane-1-one	Irgacure 2959	
2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one	Darocur 1173	
2-Méthyl-1,4-(méthylthio)phényl-2-morpholinopropane-1-one	Irgacure 907	
50% 2,4,6-Triméthylbenzoyl-diphénylphosphine oxyde + 50% 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one (Darocur 1173)	Darocur 4265	
50% 1-Hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone (Irgacure 184) + 50% Benzophénone	Irgacure 500	
25% Bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl pentylphosphine oxyde + 75% 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one (Darocur 1173)	Irgacure 1700	