

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 729 150**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **95 00086**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 F 257/02, 2/24, C 08 J 3/12, C 09 J 11/08, C 04 B
16/04, 28/04, D 21 H 19/20(C 08 F 257/02, 222:26, 212:08,
257:02, 210:18)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.01.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.07.96 Bulletin 96/28.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BETTE BILL et RICHARD JOEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 **POUDRES REDISPERSABLES DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES A STRUCTURE "COEUR/ECORCE".**

⑤7 La présente invention concerne une poudre redispersable dans l'eau à base de polymères filmogènes sensiblement insolubles dans l'eau et préparés par polymérisation en émulsion aqueuse de monomères à insaturation éthylénique à structure "cœur/écorce" comportant un cœur hydrophobe à base d'un polymère présentant une Tg (température de transition vitreuse) comprise entre - 30 et + 25°C de préférence entre - 10 et + 20°C et une écorce hydrophile à base d'un polymère présentant une Tg supérieure à + 55 °C, de préférence supérieure à + 90°C, caractérisé en ce que l'écorce est liée au cœur par des liaisons covalentes résultant de la réaction d'un agent de greffage de l'écorce sur les insaturations éthyléniques subsistant dans le cœur, et est sensiblement insoluble en milieu alcalin.

FR 2 729 150 - A1



POUDRES REDISPERSABLES DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES A STRUCTURE "COEUR/ECORCE"

5 La présente invention concerne les poudres redispersables dans l'eau de polymères filmogènes à structure "cœur/écorce".

Plus particulièrement, les polymères filmogènes sont préparés par polymérisation en émulsion aqueuse de monomères à insaturation éthylénique.

On connaît déjà des poudres redispersables de type ci-dessus qui sont obtenues
10 généralement par pulvérisation-séchage de latex de polymères. Ces poudres présentent un grand intérêt commercial car elles peuvent être commercialisées telles quelles aux différents utilisateurs qui les redispersent dans l'eau pour préparer des formulations adaptées aux utilisations classiques des latex, à savoir notamment la préparation de compositions de couchage de papier, de compositions de peinture, de revêtements
15 adhésifs (adhésifs sensibles à la pression, colles-carrelages) et additifs à des liants hydrauliques du type mortiers ou bétons.

On comprend que la vente de telles poudres redispersables par l'utilisateur en un pseudo ou néo-latex présente, par rapport à la vente du latex de départ, l'immense
20 avantage de ne pas comporter d'eau qui constitue généralement au moins 50 % du poids du latex, ce qui entraîne des économies de transport et de manutention considérables.

Toutefois de telles poudres doivent présenter les propriétés suivantes pour être commercialisables :

25

- elles doivent être stables au stockage,

- elles doivent être aisément redispersables dans l'eau à température ambiante et générer un néo-latex de granulométrie resserrée et adaptée à l'application visée,

30

- pour l'application additif aux liants hydrauliques plus particulièrement visée pour la présente invention, il faut que l'additif issu de la poudre redispersable soit compatible avec le liant hydraulique, permette au liant hydraulique de prendre en masse sans retarder le processus de prise et conférer aux revêtements
35 comportant le liant additivé, une adhérence correcte aux supports habituels même à l'état humide, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques.

La présente invention propose une poudre redispersable présentant l'ensemble des propriétés désirées indiquées ci-dessus dans les applications classiques des latex et plus particulièrement dans les compositions de revêtement et d'additifs pour liant hydraulique en particulier pour ciment Portland.

5

Elle concerne en effet une poudre redispersable dans l'eau à base de polymères filmogènes sensiblement insolubles et préparés par polymérisation en émulsion aqueuse de monomères à insaturation éthylénique et à structure "coeur/écorce" comportant un coeur hydrophobe , à base d'un polymère présentant une Tg
10 (température de transition vitreuse) comprise entre - 30 et + 25 °C, de préférence entre - 10 et 20 °C et une écorce hydrophile à base d'un polymère présentant une Tg supérieure à 55°C, de préférence supérieure à + 90°C, caractérisée en ce que l'écorce est liée au coeur par des liaisons covalentes résultant de la réaction d'un agent de greffage de l'écorce sur les insaturations éthyléniques subsistant dans le coeur et est
15 sensiblement insoluble en milieu alcalin.

La température de transition vitreuse est déterminée par la méthode d'analyse thermique différentielle.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'une poudre
20 redispersable conforme à l'invention.

De préférence l'écorce constitue de 50 à 5 de préférence de 30 à 10 % en poids du poids total coeur + écorce.

La poudre redispersable selon l'invention est préparée à partir d'un latex de polymère
25 par un procédé de polymérisation en deux étapes tel que par exemple celui décrit dans le brevet US-A 4 876 313 cité comme référence selon lequel on prépare des polymères sensiblement insolubles dans l'eau à structure "coeur/écorce" en préparant, au cours d'une première étape, le coeur formé d'un polymère hydrophobe et mou c'est-à-dire présentant une Tg comprise entre - 30 et + 25 °C, de préférence entre - 10 et + 20 °C et
30 comportant des insaturations éthyléniques subsistantes et, au cours d'une deuxième étape, on greffe sur le coeur l'écorce formée d'un polymère dur, hydrophile, insoluble dans un milieu alcalin et présentant une Tg supérieure à 55 °C, de préférence supérieure à 90°C, l'écorce étant liée au coeur par des liaisons covalentes résultant de la réaction d'un agent de greffage de l'écorce sur les insaturations éthyléniques
35 subsistant dans le coeur.

Les monomères utilisés pour faire le coeur sont essentiellement choisis parmi le styrène, le butadiène, et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C1-C12. Ces monomères

constituent seuls ou en mélange de 99,9 à 92 % du mélange de monomères. Le mélange de monomères recommandé selon l'invention est le mélange styrène/butadiène. Le caractère plus ou moins hydrophobe du coeur peut être généralement réglé par l'addition au mélange de monomères de 0,1 à 8 % en poids d'au moins un monomère acide carboxylique à insaturation éthylénique, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique, ou d'un monomère ester d'acide carboxylique insaturé à fonction hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle et l'acrylate d'hydroxypropyle ou un monomère à fonction amide choisi par exemple parmi le méthylol-acrylamide, l'acrylamide, la méthacrylamide et la méthylméthacrylamide. La polymérisation des monomères est mise en oeuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre au cours de cette première étape peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

L'homme du métier sait choisir les quantités respectives de monomères "durs" (par exemple styrène et méthacrylate de méthyle) et de monomères "mous" (par exemple butadiène et acrylate de butyle) en vue d'obtenir un polymère ayant la Tg désirée comprise entre - 30 et + 25 °C.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins. Ils sont employés à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertibuthyle et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 50 et 80°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le n-

dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone.

5 A la fin de la première étape de préparation du coeur, on débute la deuxième étape de préparation de l'écorce en ajoutant directement au latex comportant les particules de coeur, un mélange de monomères adapté pour réaliser une écorce dure et hydrophile qui consiste en un polymère présentant une Tg supérieure à 55°C, de préférence supérieure à 90°C.

10 Par ailleurs, au cours de la deuxième étape, on ajoute au cours de la polymérisation en émulsion une quantité efficace d'un agent de greffage pour lier par des liaisons covalentes l'écorce aux insaturations éthyléniques subsistant dans le coeur afin de greffer solidement l'écorce sur le coeur.

15 De 40 à 95 % en poids des monomères de base de l'écorce sont choisis parmi le styrène, un acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C1-C12. L'acrylate ou le méthacrylate d'alkyle peut être par exemple choisi parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle. Le caractère hydrophile de l'écorce et son caractère d'insolubilité en milieu alcalin (par exemple pH supérieur ou égal à 8) est réglé en
20 ajoutant de 4,5 à 55% en poids d'un monomère choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation éthyléniques, les monomères à fonction amide et les monomères à fonction hydroxyalkyle. Ces monomères permettant de régler le caractère hydrophile de l'écorce peuvent être les mêmes que ceux utilisés pour régler (c'est-à-dire diminuer) le caractère hydrophobe du coeur. Le point important est que l'écorce doit avoir un caractère hydrophile sensiblement plus élevé que le coeur et doit être également insoluble en
25 milieu alcalin.

L'homme du métier sait choisir les quantités respectives de monomères "durs" (par exemple styrène et méthacrylate de méthyle) et de monomères "mous" (par exemple butadiène et acrylate de butyle) en vue d'obtenir un polymère ayant la Tg désirée
30 supérieure à 55 °C.

Le milieu de polymérisation contient en outre un agent de greffage en quantité suffisante et suffisamment réactif pour créer des liaisons covalentes entre l'écorce et des liaisons éthyléniques présentes dans le coeur.

35

Cet agent de greffage est constitué par un composé organique comportant aux moins deux insaturations éthyléniques présentant des réactivités différentes lors des réactions de polymérisation en émulsion, l'insaturation la plus réactive réagissant avec

les monomères de telle sorte que l'agent de greffage fasse partie intégrante du polymère constituant l'écorce, l'autre insaturation étant insuffisamment réactive pour se polyadditionner avec les insaturations éthyléniques des autres monomères mais étant suffisamment réactives pour réagir avec les doubles liaisons subsistantes du coeur pour
5 lier l'écorce au coeur par des liaisons covalentes.

Comme agent de greffage efficace on peut citer les esters alkéniques et plus particulièrement (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique tel que l'allylméthacrylate, l'allylacrylate, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des
10 acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallymaléimide.

L'agent de greffage est ajouté selon une quantité comprise généralement entre 0,2 et 4, de préférence 0,5 à 3% en poids du poids de monomère de l'écorce.

Comme pour le coeur, la polymérisation est effectuée en présence d'un émulsifiant et
15 d'un initiateur de polymérisation.

L'initiateur de polymérisation est de préférence organophile et présente une forte affinité pour les particules de polymère constituant le coeur de manière à améliorer le greffage. Il s'agit généralement d'un peroxyde ou d'un perester tel que notamment l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de dicumyle, le tertio-butyle pernéodécanoate,
20 le tertio-butyle per-3,5,5-triméthylhexanoate, le peroxyde de bis (3,5,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de dioctanoyle, le peroxyde de dilauroyle et le peroxyde de dibenzoyle. On recommande plus particulièrement d'utiliser l'association tert-butyl perbenzoate/acide ascorbique suivant une teneur pondérale de 0,5 à 5% en poids de l'association par rapport au poids total des monomères.

Il est à noter que si à la place de l'initiateur organophile on utilise un initiateur hydrosoluble, tel que le persulfate d'ammonium, on obtient une poudre à redispersibilité médiocre.

Il est souhaitable d'utiliser un agent de transfert pour ajuster les masses molaires du polymère de l'écorce. On peut utiliser les mêmes agents de transfert que ceux cités ci-dessus pour préparer le coeur ainsi que les alcanates (C1-C6) d'alkyl(C1-C12)mercaptans, tel que le méthylmercapto propionate.
30

La polymérisation en émulsion de l'écorce s'effectue dans des conditions similaires à celles du coeur.

Le latex obtenu présente généralement une granulométrie comprise entre 0,1 et 0,3 µm.
35

A 100 parties de l'émulsion de polymère obtenu, on peut éventuellement ajouter, en vue de faciliter la préparation de la composition pulvérulente, une charge minérale qui présente de préférence une granulométrie inférieure à 10 µm environ, de préférence

inférieure à 3 μm . A tout ou partie de la charge, on peut substituer un saccharide partiellement hydrosoluble qui peut être en particulier du glucose, fructose, galactose, dextrose, arabinose, sucrose, mannose, lactose et de la glycine. Les saccharides utilisés présentent de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité
5 comprise entre 50 et 500 g/l.

Le lactose, le galactose et le mannose sont les saccharides préférés car ils présentent un point de fusion supérieur à 100°C.

Par quantité adaptée, on entend une quantité telle que la composition pulvérulente finale qui est sensiblement anhydre, comporte de 0,5 à 30, de préférence 5 à 20 parties
10 en poids de saccharide.

Comme charge minérale, on recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite et le sulfatoaluminat de calcium (blanc satin).

La présence de ces charges minérales dans l'émulsion favorise la préparation de la
15 poudre et sa stabilité au stockage en évitant l'agrégation de la poudre, c'est-à-dire son mottage.

On peut ajouter cette charge minérale et/ou le saccharide directement à la composition pulvérulente ou à l'émulsion de polymère. Par quantité adaptée de charge, on entend une quantité qui permet d'obtenir pour 100 parties de poudre filmogène de polymère, de
20 0,5 à 40, de préférence de 2 à 20 parties en poids de ladite charge.

Le procédé utilisé pour éliminer l'eau de l'émulsion de latex et obtenir une poudre, les deux opérations pouvant être séparées ou concomitantes, n'est pas critique. On peut utiliser la congélation, la lyophilisation, le séchage et le séchage/pulvérisation.

Le séchage/pulvérisation est le procédé préféré car il peut permettre d'obtenir
25 directement la poudre à la granulométrie désirée sans passer nécessairement par l'étape de broyage. La granulométrie de la poudre est généralement inférieure à 500 μm , de préférence inférieure à 100 μm .

Le séchage/pulvérisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée
30 par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud. On part d'un latex dont le pH a été de préférence réglé entre 5 et 8.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C. De préférence, on ajoute la charge minérale lors de l'étape
35 de pulvérisation mais on peut également ajouter la charge après.

Dans la plupart des cas, les poudres selon l'invention sont totalement redispersibles dans l'eau à température ambiante par simple agitation. Par totalement redispersibles, on entend une poudre conforme à l'invention qui après addition d'une quantité adaptée

d'eau permet d'obtenir un pseudo-latex dont la granulométrie des particules est sensiblement identique à la granulométrie des particules de latex présentes dans l'émulsion de départ.

Les poudres obtenues sont stables au stockage ; elles peuvent être aisément redispersées dans l'eau sous forme de pseudo-latex et utilisées directement sous forme de poudre ou sous forme de pseudo-latex dans tous les domaines d'application connus des latex. Elles conviennent tout particulièrement dans l'industrie du bâtiment comme additifs aux mélanges de liants minéraux hydrauliques pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration, des mortiers-colles et des ciments-colles destinés à la pose de carrelages et de revêtements de sols où elles sont utilisées à un taux pondéral de 1 à 10 %, de préférence de 2 à 5 %. Elles s'avèrent particulièrement bien adaptées à la préparation de produits en poudre prêts à l'emploi à base de ciment ainsi que de plâtre. Les poudres de l'invention ou les pseudo-latex en dérivant sont utilisables en outre dans tous les autres domaines d'application des latex, plus particulièrement dans le domaine des adhésifs, du couchage du papier et des peintures. Les poudres selon l'invention peuvent comporter en outre les additifs usuels, en particulier des biocides, des microbiostats, des bactériostatiques, et des anti-mousses silicones et organiques.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, les parties et pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE COMPARATIF 1 :

Utilisation de persulfate pour l'écorce et sans agent de greffage

On dilue avec 120 g d'eau déionisée 3 kg d'un latex carboxylé (C) styrène/butadiène à 50% d'extrait sec préparé par polymérisation en émulsion d'un mélange de 37% de butadiène, 59% de styrène et 4% d'acide acrylique.

On chauffe sous agitation le latex dilué à 75(±1)°C dans un réacteur en verre comportant un condenseur et des tubes d'alimentation en réactifs. On introduit dans le réacteur à 68(±1)°C, du persulfate d'ammonium (2g) dissous dans de l'eau désionisée (20g).

On introduit ensuite pendant 3 heures à une température maintenue à 75(±1)°C dans le réacteur un mélange de monomères constitué de styrène (114,6g), d'acide méthacrylique (39g) ainsi qu'un agent de transfert qui est du mercaptométhyl propionate (MMP : 5,4 g).

En parallèle, on ajoute au réacteur du persulfate d'ammonium (2g) dissous dans 19 g d'eau déionisée durant 3 heures 30 minutes.

Le latex final obtenu est porté à $82(\pm 1)^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure, refroidi et déchargé du réacteur.

5 EXEMPLE COMPARATIF 2 :

Utilisation de persulfate d'ammonium pour l'écorce

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que le mélange de monomères ajouté au latex dilué contient en outre du méthacrylate d'allyle (1g).

10

EXEMPLE COMPARATIF 3 :

Pas d'agent de greffage

15 On part du même latex dilué (C) selon les mêmes quantités et dans le même réacteur qu'à l'exemple 1.

On chauffe le latex dilué sous agitation à $80(\pm 1)^{\circ}\text{C}$.

On introduit dans le réacteur à $68(\pm 1)^{\circ}\text{C}$ du persulfate d'ammonium (2g) dissous dans de l'eau déionisée (20g).

20 On introduit ensuite pendant 15 minutes à une température maintenue à $75 (\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 20g d'un mélange de monomères constitué de styrène (114,6g), d'acide méthacrylique (39g) et du tertbutyl perbenzoate (3,0g) dans 20g d'eau déionisée.

La partie restante du mélange de monomères ci-dessus est alors introduite dans le réacteur en maintenant sa température à $80(\pm 1)^{\circ}\text{C}$. En parallèle, on ajoute au réacteur

25 de l'acide ascorbique (1,5g) dissous dans 50g d'eau déionisée pendant 3 heures 30 minutes. Après introduction du mélange de monomères, on porte le mélange réactionnel pendant 1 heure à $85(\pm 1)^{\circ}\text{C}$. On le refroidit et on le décharge.

30 **EXEMPLE 4 :**

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 3 sauf que le mélange de monomères ajouté au latex (C) dilué contient en outre du méthacrylate d'allyle (1g).

EXEMPLE 5 :

On ajuste le pH des latex obtenus par la mise en oeuvre des exemples 1 à 4 avec une solution de la soude caustique à 10%. A partir de ces latex on prépare des films sur plaque de verre en enduisant la plaque avec une barre de Meyer n°7. On chauffe les films à 60(±1)°C pendant 2 minutes. Après refroidissement à la température ambiante, on évalue la redispersabilité des films de la manière suivante :

On place de l'eau déionisée (0,25ml) à la surface du film et on note le temps nécessaire pour obtenir la décoloration.

On note également la couleur de la dispersion obtenue. Cette couleur va du bleu (redispersion complète) au blanc (redispersion partielle).

On examine le film redispersé après 5 minutes et on estime le pourcentage des particules de granulométrie supérieure à 43 µm.

On classe les films en fonction de leur couleur et de la quantité de matière non redispersée.

A titre comparatif, on évalue également la redispersabilité du latex de départ styrène/butadiène carboxylé (C) utilisé à l'exemple 1. Les films de latex styrène/butadiène carboxylé (C) à pH 3, pH 6 et pH 9 ne réagissent pas avec l'eau.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 (séchage à 60°C) et dans le tableau 2 ci-après (séchage à 100°C).

EXEMPLE 6 :

On introduit 10 kg de latex styrène/butadiène carboxylé (C) à 50% d'extrait sec, utilisés comme matière première à l'exemple 1 dans un réacteur en acier inoxydable.

On prépare un mélange de monomères comportant 25,3g de MMP (mercapto méthyl propionate), 537,0g de styrène, 183,0g d'acide méthacrylique et 4,7g de méthacrylate d'allyle.

Dès que la température du réacteur a atteint 30(±1)°C, on ajoute 12 % du mélange de monomères ci-dessus et 15g de tertibutylperbenzoate. On poursuit le chauffage et, quand la température s'est stabilisée à 80(±1)°C, on ajoute le reste du mélange de monomères. En parallèle, on ajoute pendant 3 heures et 45 minutes une solution de

7,5g d'acide ascorbique dans l'eau déionisée. Le latex résultant a les caractéristiques suivantes :

- | | | |
|----|---------------------------------------|--|
| 5 | - teneur en extrait sec : | 51,0% |
| | - viscosité : | 194 mPa.s |
| | - pH : | 4,9 |
| 10 | - granulométrie (COULTER NANOSIZER) : | 225 nanomètres et 350 ppm des grains ont une granulométrie supérieure à 45 µm. |

On filtre le latex résultant à travers un tamis de mailles 45 µm et on le sèche par pulvérisation avec l'addition concomittante de kaolin après avoir réglé le pH à 6,0.

- 15 On obtient une poudre s'écoulant bien et présentant de bonnes propriétés lorsqu'elles sont utilisées dans les mortiers standard.

EXEMPLES 7 ET 8 :

- 20 On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 6 mais avec une taille d'écorce de 20 % (exemple 7) et de 30% (exemple 8) en poids par rapport au poids total de la particule de latex (coeur + écorce). Après pulvérisation séchage, on obtient également une poudre s'écoulant bien et redispersable.

25

EXEMPLE COMPARATIF 9 :

Préparation séparée du copolymère styrène/acrylique de l'écorce

- 30 Copolymère styrène/acide méthacrylique :

- On charge dans un réacteur de 2 litres de l'eau déionisée (900 g), 1g d'un tensio-actif (NANSA SB G2 ® à 13,4%) et on chauffe à 70°C(±1)°C sans agitation. On prépare en même temps une préémulsion de monomères à partir de 69,5g d'eau déionisée, 189,6g de styrène, 81,3g d'acide méthacrylique, 9,6g de méthylmercaptoproprionate (MMP) et 1g de tensio-actif (AD 33 ® à 37%).
- 35

On ajoute cette pré-émulsion au réacteur à une température de 70(±1)°C. On ajoute ensuite 1 ml d'une solution de sulfate ferreux, 3,73 g de tertbutyl perbenzoate à 75% et

2,5g de GOBACITE ® (formaldéhyde sulfoxylate de sodium) dissoute dans 15g d'eau déionisée.

On ajoute encore 2 fois le même système redox au bout d'une heure puis de 2 heures de polymérisation. On refroidit et on décharge le latex résultant.

5

EXEMPLE COMPARATIF 10 :

Préparation séparée de copolymère styrène/ acrylate de l'écorce et simple mélange avec le copolymère du coeur

10

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 9, sauf que le latex de départ est préparé à partir d'un mélange de monomères comportant 20% en poids d'acide méthacrylique.

15 On neutralise le produit à un pH de 12,0 par addition d'un mélange de 5,6g d'hydroxyde de calcium et d'une solution à 50 % d'hydroxyde de sodium (12,0g) dissous dans 50g d'eau déionisée.

On chauffe le mélange à 65-70 °C pendant 2 heures. Le polymère est insoluble à pH 12,0.

20 On mélange 1 00g de latex styrène/butadiène carboxylé utilisé aux exemples 1 et 5 avec 100 g du latex neutralisé de l'exemple 9 et on mesure la redispersabilité du film séché. A pH 6 et après réglage du pH à 8,1 avec NaOH à 10%, on trouve une redispersabilité médiocre.

TABLEAU 1

Film de latex chauffé 2 minutes à 60°C

Latex utilisé	pH	Temps pour la décoloration	Couleur obtenue	% particules de taille supérieure à 43 µm
Latex (C) de départ de l'exemple 1	4,0	A, néant	A, -	100 %
Exemple 1	2,0	A, néant	A, -	100 %
"	6,0	instantané	blanc	70 %
"	9,0	"	"	60 %
Exemple 2	2,0	A, néant	A,-	100 %
"	6,0	instantané	trouble	70 %
"	9,0	"	blanc	70 %
Exemple 3	2,0	A, néant	A, -	100 %
"	6,0	instantané	blanc	40 %
"	9,0	"	trouble	70 %
Exemple 4	2,0	instantané	blanc	40 %
"	6,0	"	bleu	< 10 %
"	9,0	"	blanc	30 %

5

A : absence de redispersion

TABLEAU 2

Film de latex chauffé 2 minutes à 100°C

Latex utilisé	pH	Temps pour la décoloration	Couleur obtenue	% particules de taille supérieure à 43 µm
Latex (C) de départ de l'exemple 1	4,0	néant	-	100
1	9,0	instantané	blanc	60 %
2	9,0	instantané	blanc	70 %
3	6,0	instantané	blanc	70 %
4	6,0	instantané	bleu	< 10 %

REVENDEICATIONS

- 1- Poudre redispersable dans l'eau à base de polymères filmogènes sensiblement
5 insolubles dans l'eau et préparés par polymérisation en émulsion aqueuse de
monomères à insaturation éthylénique à structure "coeur/écorce" comportant un coeur
hydrophobe à base d'un polymère présentant une Tg (température de transition
vitreuse) comprise entre - 30 et + 25 °C, de préférence entre - 10 et + 20 °C, et une
10 écorce hydrophile à base d'un polymère présentant une Tg supérieure à + 55 °C, de
préférence supérieure à + 90 °C, caractérisée en ce que l'écorce est liée au coeur par
des liaisons covalentes résultant de la réaction d'un agent de greffage de l'écorce sur
les insaturations éthyléniques subsistant dans le coeur et est sensiblement insoluble en
milieu alcalin.
- 15
- 2- Poudre redispersable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le coeur est
préparé par polymérisation d'un mélange de monomère comportant de 99,9 à 92 % d'un
monomère choisi parmi le styrène, le butadiène et les acrylates et méthacrylates d'alkyle
en C1-C12, et de 0,1 à 8 % d'au moins un monomère choisi parmi un acide
20 carboxylique à insaturation éthylénique, un ester d'acide carboxylique insaturé à
fonction hydroxyalkyle et un monomère à fonction amide.
- 3- Poudre redispersable selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le
25 mélange de monomères est à base de styrène et de butadiène
- 4- Poudre redispersable selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que l'écorce est préparée par polymérisation en émulsion sur les
30 particules de coeur d'un mélange de monomères, comportant de 40 à 95 % en poids
d'un monomère choisi parmi le styrène, et un acrylate au méthacrylate d'alkyle en C1 -
C₁₂, de 4,5 à 55 % en poids d'un monomère choisi parmi un acide carboxylique à
insaturation éthylénique, un ester d'acide carboxylique insaturé à fonction hydroxyalkyle
et un monomère à fonction amide et de 0,5 à 5 % en poids d'un agent de greffage
35 choisi parmi les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters
(méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique,
ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques,
tels que le N-méthallylmaléimide.

- 5- Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre de 0,15 à 40, de préférence de 2 à 20 parties d'une charge minérale en poudre de granulométrie inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 3 μm .
- 5
- 6- Procédé de préparation d'une poudre redispersable telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'écorce est liée au coeur en présence d'initiateur organophile.
- 10
- 7- Procédé de préparation d'une poudre redispersable selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'initiateur organophile est choisi parmi un peroxyde ou un perester tel que notamment l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de dicumyle, le tertio-butyle peméodécanoate, le tertio-butyle per-3,5,5-triméthylhexanoate, le peroxyde de bis (3,5,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de dioctanoyle, le peroxyde de dilauroyle et le peroxyde de dibenzoyle.
- 15
- 8- Procédé de préparation d'une poudre redispersable telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'on élimine l'eau du latex dont le pH a été réglé de préférence entre 5 et 8.
- 20
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisée en ce que le procédé choisi est le procédé par séchage/pulvérisation.
- 25
- 10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que tout ou partie de la charge minérale e) est ajoutée à l'étape de pulvérisation.
- 30
- 11- Pseudo latex obtenu par redispersion dans l'eau d'une poudre telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 35

12- Utilisation des pseudo latex définis à la revendication 11 et des poudres telles que définies aux revendications 1 à 5, comme additifs à des liants hydrauliques, des adhésifs, des compositions de couchage du papier et des peintures.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 522 791 (TSAI ET AL.) * revendications 1-20 * ---	1,2,4-12
A	US-A-4 937 280 (BIGLIONE) * revendication 1 * ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 91-055066 & JP-A-03 006 269 (HONEY CHEM IND KK) , 11 Janvier 1991 * abrégé * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C08F C09D C09J D21H
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 Septembre 1995		Meulemans, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		