



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012318A3

NUMERO DE DEPOT : 09800871

Classif. Internat. : C08L C08F

Date de délivrance le : 05 Septembre 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Décembre 1998 à 14H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : NICHOLS William, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES HALOGENES, COPOLYMERES HALOGENES OBTENUS ET UTILISATION DE CEUX-CI.

INVENTEUR(S) : Guenaire Bernard, Impasse des Bouvreuils 5, F-39500 Tavaux (FR);
Vanderveken Yves, Bouwersstraat 1/32, B-3000 Leuven (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Septembre 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de préparation de copolymères halogénés, copolymères halogénés
obtenus et utilisation de ceux-ci

L'invention concerne un procédé pour la préparation de copolymères halogénés, les copolymères halogénés obtenus, leur utilisation pour la réalisation d'articles extrudés et les articles extrudés obtenus.

5 Généralement, les copolymères du chlorure de vinylidène et du chlorure de vinyle sont préparés par un procédé de polymérisation en dispersion aqueuse selon lequel la totalité des deux monomères est introduite au début de la polymérisation. Ce procédé présente le désavantage de donner lieu à des taux de conversion en monomères relativement faibles.

10 Les copolymères obtenus par ce procédé ont le désavantage d'être fortement hétérogènes en terme de distribution des monomères. Par ailleurs, ces copolymères présentent une stabilité thermique relativement faible et une flexibilité limitée. De plus, ces copolymères présentent une forte tendance à coller, ce qui provoquent des dépôts importants de matières dégradées sur la filière utilisée lors de la mise en oeuvre. Ces copolymères ont par ailleurs le
15 grand désavantage de présenter une température de fusion élevée, ce qui implique des températures de mise en oeuvre relativement élevées.

La présente invention a pour objet un procédé qui est particulièrement adapté pour la préparation de copolymères halogénés qui ne présentent par les inconvénients présentés par les procédés de l'art antérieur.

20 L'invention a également pour objet des copolymères halogénés qui ne présentent pas les inconvénients des copolymères de l'art antérieur.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces copolymères halogénés.

25 L'invention a également pour objet les articles obtenus au départ des copolymères selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne tout d'abord un procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères selon lequel la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse avec une injection en différé d'une fraction d'au moins un des monomères.

Par injection en différé, on entend désigner, aux fins de la présente invention, que l'on introduit, un certain temps après le début de la polymérisation, une fraction d'au moins un des monomères.

5 Le moment où l'on commence l'injection en différé est habituellement le moment où l'initiation de la polymérisation est terminée. Habituellement, on commence l'injection en différé entre 10 et 60 minutes après le début de la polymérisation. Généralement, on commence l'injection en différé au moins 10 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière particulièrement préférée au moins 20 minutes, de manière tout particulièrement préférée au
10 moins 25 minutes après le début de la polymérisation.

Habituellement, on commence l'injection en différé au plus tard 60 minutes, de préférence au plus tard 50 minutes, de manière particulièrement préférée au plus tard 45 minutes, de manière tout particulièrement préférée au plus tard 40 minutes après le début de la polymérisation.

15 Généralement, la fraction injectée en différé peut être injectée en totalité en une fois ou par fractions ou en continu. On l'injecte de préférence en continu.

La période de temps pendant laquelle l'injection en différé a lieu varie généralement de 60 à 600 minutes. Généralement, la période de temps
20 pendant laquelle l'injection en différé a lieu est d'au moins 60 minutes, de préférence d'au moins 100 minutes, de manière particulièrement préférée d'au moins 150 minutes. Généralement, la période de temps pendant laquelle l'injection en différé a lieu est d'au plus 600 minutes, de préférence d'au plus 500 minutes, de manière particulièrement préférée d'au plus 400 minutes.

25 Par injection d'une fraction d'au moins un des monomères, on entend désigner, aux fins de la présente invention, qu'au moins un des monomères intervenant dans la copolymérisation est injecté partiellement en différé. Un des monomères intervenant dans la copolymérisation ou plusieurs de ceux-ci peuvent donc être injectés partiellement en différé.

30 Dans le procédé selon l'invention, on injecte de préférence en différé une fraction d'un monomère halogéné. De manière particulièrement préférée, on injecte en différé une fraction du monomère halogéné majoritaire des copolymères halogénés.

35 Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en

dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, appelé le monomère halogéné majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Par monomère halogéné majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère halogéné qui est présent dans les
5 copolymères halogénés résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome
10 d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoro-
15 éthylène et l'hexafluoropropylène.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et
20 amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé de préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique particulièrement bien à la préparation de copolymères contenant du
25 chlore et tout particulièrement bien à la préparation de copolymères du chlorure de vinylidène.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, comme par exemple
30 le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le monomère contenant du chlore est dans ce cas le monomère halogéné majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

35 Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant du

chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère halogéné majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

En général, le rapport pondéral, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation varie de 20 à 80 %.

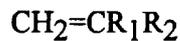
En général, le rapport pondéral, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation est supérieur ou égal à 20 %, de préférence supérieur ou égal à 30 %, de manière particulièrement préférée, supérieur ou égal à 40 %.

En général, le rapport pondéral, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation est inférieur ou égal à 80 %, de préférence inférieur ou égal à 70 %, de manière particulièrement préférée, inférieur ou égal à 60 %.

Un rapport pondéral, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation variant de 40 à 60 %, a donné de bons résultats.

Le procédé de préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique particulièrement bien à la préparation de copolymères du chlorure de vinylidène et du chlorure de vinyle ainsi qu'à la préparation de

copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est
5 choisi parmi le radical -CN et le radical -CO-OR₃ dans lequel R_3 est choisi
parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones,
les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les
radicaux -NR₄R₅ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un
radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

10 Par au moins un monomère (méth)acrylique, on entend désigner, aux fins
de la présente invention, que les copolymères du chlorure de vinylidène peuvent
contenir un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s), désigné ci-après par le
monomère (méth)acrylique.

Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters
15 acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière
particulièrement préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant
de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques particulièrement
préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate,
20 l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate,
le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le
t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le
n-pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le
n-hexylacrylate, le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-
25 méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement
préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à
4 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que
30 particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate,
l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le
n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate,
l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire. Le
35 chlorure de vinylidène est généralement présent dans les copolymères
résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

5 En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,25 à 30 % en poids.

10 En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0 à 13 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0 à 4,5 % en poids.

15 Généralement, la quantité totale de chlorure de vinyle peut être introduite soit dans la charge de polymérisation, soit en différé, ou une fraction de la quantité totale peut être introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction en différé. De préférence, la quantité totale du chlorure de vinyle est introduite initialement dans la charge de polymérisation.

20 Généralement, la quantité totale du monomère (méth)acrylique peut être introduite soit dans la charge de polymérisation, soit en différé, ou une fraction de la quantité totale peut être introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction en différé. De préférence, une fraction du monomère (méth)acrylique est injectée en différé. Généralement, la fraction du monomère (méth)acrylique injectée en différé, est injectée en même temps et dans les mêmes conditions que le chlorure de vinylidène.

25 Le moment où l'on commence l'injection en différé est habituellement le moment où l'initiation de la polymérisation est terminée. Habituellement, on commence l'injection en différé entre 10 et 60 minutes après le début de la polymérisation. Généralement, on commence l'injection en différé au moins 10 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière particulièrement préférée au moins 20 minutes, de manière tout particulièrement préférée au moins 25 minutes après le début de la polymérisation.

30 Habituellement, on commence l'injection en différé au plus tard 60 minutes, de préférence au plus tard 50 minutes, de manière particulièrement préférée au plus tard 45 minutes, de manière tout particulièrement préférée au plus tard 40 minutes après le début de la polymérisation.

Généralement, la fraction injectée en différé peut être injectée en totalité en une fois ou par fractions ou en continu. On l'injecte de préférence en continu.

5 La période de temps pendant laquelle l'injection en différé a lieu varie généralement de 60 à 600 minutes. Généralement, la période de temps pendant laquelle l'injection en différé a lieu est d'au moins 60 minutes, de préférence d'au moins 100 minutes, de manière particulièrement préférée d'au moins 150 minutes. Généralement, la période de temps pendant laquelle l'injection en différé a lieu est d'au plus 600 minutes, de préférence d'au plus 10 500 minutes, de manière particulièrement préférée d'au plus 400 minutes.

En général, le rapport pondéral pour le monomère (méth)acrylique entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation varie de 20 à 80 %.

15 En général, le rapport pondéral pour le monomère (méth)acrylique entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation est supérieur ou égal à 20 %, de préférence supérieur ou égal à 30 %, de manière particulièrement préférée, supérieur ou égal à 40 %.

20 En général, le rapport pondéral pour le monomère (méth)acrylique entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation est inférieur ou égal à 80 %, de préférence inférieur ou égal à 70 %, de manière particulièrement préférée, inférieur ou égal à 60 %.

Un rapport pondéral pour le monomère (méth)acrylique entre la fraction injectée en différée et la quantité totale introduite au cours de la polymérisation variant de 40 à 60 %, a donné de bons résultats.

25 Par copolymérisation en dispersion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse aussi bien que la copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse.

30 Par copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents dispersants et d'initiateurs radicalaires oléosolubles.

35 Par copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants et d'initiateurs radicalaires. Cette définition englobe spécifiquement la copolymérisation en émulsion aqueuse dite "classique" dans laquelle on met

en oeuvre des initiateurs radicalaires hydrosolubles, ainsi que la copolymérisation en microsuspension, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, dans laquelle on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adaptée à la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation en émulsion aqueuse dite "classique" qui s'effectue dans les conditions connues de l'homme du métier. C'est ainsi que la copolymérisation s'effectue à l'intervention d'agents émulsionnants et d'initiateurs hydrosolubles, présents en des quantités connues de l'homme du métier.

A titre d'exemples d'agents émulsionnants, on peut mentionner les agents émulsionnants anioniques et les agents émulsionnants non ioniques. Parmi les agents émulsionnants anioniques, on peut citer de manière non limitative, les paraffines sulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylaryl mono ou disulfonates et les alkylsulfosuccinates. Parmi les agents émulsionnants non ioniques, on peut citer de manière non limitative, les dérivés alkyl- ou alkylaryléthoxylés.

A titre d'exemples d'initiateurs hydrosolubles, on peut mentionner les peroxydes hydrosolubles tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, les perborates, l'hydroperoxyde de t-butyle, utilisés seuls ou en association avec un réducteur.

L'invention concerne également des copolymères halogénés qui sont homogènes en terme de distribution des monomères.

Par copolymères homogènes en terme de distribution des monomères, on entend, aux fins de la présente invention, que les copolymères se caractérisent par une distribution homogène des monomères dans la chaîne polymérique.

Les copolymères selon l'invention se caractérisent également par une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 170 °C, de préférence inférieure ou égale à 155 °C, de manière inférieure ou égale à 140 °C, de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 120 °C

Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en

dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, appelé le monomère halogéné majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Par monomère halogéné majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère halogéné qui est présent dans les
5 copolymères halogénés résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome
10 d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoro-
15 éthylène et l'hexafluoropropylène.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et
20 amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Les copolymères halogénés sont de préférence des copolymères contenant du chlore et de manière particulièrement préférée, des copolymères
25 du chlorure de vinylidène.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, comme par exemple
30 le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le monomère contenant du chlore est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

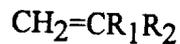
Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant du
35 chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les

acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins
5 de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène,
10 on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et
15 l'anhydride maléique.

Sont particulièrement préférés, les copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et éventuellement au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



20 dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical -CN et le radical -CO-OR₃ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux -NR₄R₅ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un
25 radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Par éventuellement au moins un monomère (méth)acrylique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, que les copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle peuvent contenir ou non au moins un monomère (méth)acrylique.

30 Par au moins un monomère (méth)acrylique, on entend désigner aux fins de la présente invention, que les copolymères du chlorure de vinylidène peuvent contenir un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s), désigné ci-après par le monomère (méth)acrylique.

Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters
35 acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière

plus que préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le n-pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le n-hexylacrylate, le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire. Le chlorure de vinylidène est généralement présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,25 à 30 % en poids.

En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène et du chlorure de vinyle et dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0 à 13 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0 à 4,5 % en poids.

L'invention concerne également les copolymères halogénés obtenus par le procédé selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation des copolymères halogénés selon l'invention pour la réalisation d'articles extrudés, par exemple des films

barrière monocouches ou multicouches biorientés ou soufflés, des tuyaux monocouches ou multicouches, des feuilles monocouches ou multicouches et des feuilles réalisées par extrusion couchage sur des substrats polymériques (polychlorure de vinyle, polyéthylènetéréphtalate, polypropylène) ou en papier.

L'invention concerne également les articles extrudés fabriqués avec les copolymères halogénés selon l'invention. Ces articles sont habituellement utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire et dans le domaine médical (par exemple pour les blisters pharmaceutiques).

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre des taux de conversion en monomères plus élevés que les procédés de l'art antérieur.

Les copolymères selon l'invention présentent l'avantage par rapport aux copolymères de l'art antérieur d'être homogènes en terme de distribution des monomères.

Les copolymères selon l'invention se caractérisent de manière inattendue par une température de fusion nettement plus basse que les copolymères de l'art antérieur à même teneur en monomères. Grâce à cette dernière propriété, les copolymères peuvent être mis en oeuvre à des températures plus basses et ne nécessitent pas l'ajout de stabilisant lors de la mise en oeuvre. Grâce à leur faible température de fusion, les copolymères selon l'invention présentent l'avantage de pouvoir être coextrudés avec d'autres polymères à basse température de fusion (copolymères éthylène-acétate de vinyle, copolymères éthylène-acrylate de méthyle, copolymères de polyamide) pour la réalisation d'articles extrudés.

Par ailleurs, les copolymères selon l'invention se caractérisent par une stabilité thermique et une flexibilité améliorées et ils ne présentent pas de problème de collage lors de leur mise en oeuvre.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

30 Exemple 1 (conforme à l'invention) – Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 40 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,7 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de docéylbenzène sulfonate de sodium, 5,6 kg de chlorure de vinylidène et 4 kg de chlorure de vinyle. La température du réacteur est alors portée à 40 °C. Lorsque la
35 température atteint 40 °C, on ajoute 0,96 g de peroxyde d'hydrogène et 6,4 g

d'acide érythorbique. 30 minutes plus tard, on ajoute alors, sur une période d'environ 300 minutes, 6,4 kg de chlorure de vinylidène. A partir du moment où on introduit ces 6,4 kg de chlorure de vinylidène, on introduit
5 parallèlement et en continu pendant une même période de 300 minutes, 4,42 g d'acide érythorbique et 1,15 g de peroxyde d'hydrogène. 6 heures 45 minutes après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à la température ambiante. Le taux de conversion est de 93,5 %. On ajoute ensuite 20 litres d'eau déminéralisée à la dispersion aqueuse obtenue.

10 Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 22,4 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse diluée
15 obtenue pendant environ 30 minutes et 5 litres d'une solution à 2,1 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 90 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système
20 ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température d'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à 0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée réglée à 120 °C.

25 Exemple 2 (conforme à l'invention) – Propriétés du copolymère halogéné

Différentes propriétés du copolymère halogéné obtenue à l'exemple 1 ont été mesurées. Parmi celles-ci, la viscosité relative, la température de fusion et le module d'élasticité en traction.

La viscosité relative est mesurée au moyen d'un viscosimètre
30 UBBELOHDE de constante K de l'ordre de 0,003 à une température de 20 °C. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane. La concentration de la solution du copolymère halogéné dans le tétrahydrofurane est de 10 g/l.

La température de fusion est mesurée au moyen d'un appareil d'analyse thermique différentielle PERKIN ELMER®. 18 mg de résine sont utilisés et la
35 vitesse de chauffage est de 10 °C/minute.

Le module d'élasticité en traction est mesuré selon la norme ISO 527 sur une monofeuille extrudée non biorientée de 30 μm .

Les valeurs de viscosité relative, de température de fusion et du module d'élasticité en traction mesurés pour le copolymère halogéné obtenu à l'exemple 1, sont récapitulées au tableau I.

Le copolymère halogéné obtenu à l'exemple 1 est également analysé au moyen d'un analyseur dynamique EPLEXOR[®]. Des mesures sont réalisées en mode de traction sur des monofeuilles coulées de 30 μm d'épaisseur du copolymère obtenu à l'exemple 1. La rampe de température est de 2 °C/minute entre -60 °C et 80 °C. Les valeurs observées pour la perte mécanique $\tan \delta$ en fonction de la température pour le copolymère obtenu à l'exemple 1 sont représentées à la figure 1 par des triangles. La perte mécanique $\tan \delta$ est représentée en ordonnée et la température (°C) est représentée en abscisse.

Exemple 3 (non conforme à l'invention) - Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 40 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,7 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 11296 g de chlorure de vinylidène et 4704 g de chlorure de vinyle. La température du réacteur est alors portée à 40 °C. Lorsque la température atteint 40 °C, on ajoute 5,12 g d'acide érythorbique et 0,8 g de peroxyde d'hydrogène. 30 minutes plus tard, on injecte en continu pendant une période d'environ 390 minutes, 1,248 g de peroxyde d'hydrogène et 4,784 g d'acide érythorbique. 7 heures après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à température ambiante. Le taux de conversion est de 85 %. On ajoute ensuite 17,3 litres d'eau déminéralisée.

Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 20 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse diluée obtenue pendant environ 30 minutes et 5 litres d'une solution à 1,9 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 90 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système

ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température d'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à 0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée régulée à 120 °C.

Exemple 4 (non conforme à l'invention) – Propriétés du copolymère halogéné

La viscosité relative, la température de fusion et le module d'élasticité en traction du copolymère halogéné obtenu à l'exemple 3 ont été mesurées de la même manière qu'à l'exemple 2.

Les résultats de ces différentes mesures sont récapitulés au tableau I.

Le copolymère halogéné obtenu à l'exemple 3 a été analysé au moyen d'un analyseur dynamique EPLEXOR® de la même manière qu'à l'exemple 2. Les valeurs observées pour la perte mécanique $\tan \delta$ en fonction de la température pour le copolymère obtenu à l'exemple 3 sont représentées à la figure 1 par des carrés. La perte mécanique $\tan \delta$ est représentée en ordonnée et la température (°C) est représentée en abscisse.

TABLEAU I

Exemple	Viscosité relative	Température de fusion (°C)	Module d'élasticité en traction (MPa)
2	1,52	108	245
4	1,58	143	439

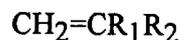
De la comparaison des résultats figurant au tableau I, il apparaît que, malgré une teneur en chlorure de vinylidène plus importante, le copolymère selon l'invention présente une température de fusion nettement plus basse et une flexibilité significativement plus élevée que le copolymère obtenu selon l'art antérieur.

Par ailleurs, la figure 1 fait apparaître que le copolymère selon l'invention se caractérise par un pic de perte mécanique nettement plus étroit que le copolymère selon l'art antérieur, ce qui traduit une plus grande homogénéité en terme de distribution des monomères pour le copolymère selon l'invention.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse avec une injection en différé d'une fraction d'au moins un des monomères.
- 2 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on injecte en différé une fraction d'un monomère halogéné.
- 3 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'on injecte en différé une fraction du monomère halogéné majoritaire des copolymères halogénés.
- 4 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 3, caractérisé en ce que le monomère halogéné majoritaire est un monomère contenant du chlore.
- 5 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que le monomère halogéné majoritaire est le chlorure de vinylidène.
- 6 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, le rapport pondéral entre la fraction injectée en différé et la quantité totale introduite au cours de la copolymérisation varie de 20 à 80 %.
- 7 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pour un monomère dont une fraction est injectée en différé, le rapport pondéral entre la fraction injectée en différé et la quantité totale introduite au cours de la copolymérisation varie de 40 à 60 %.
- 8 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconques des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la préparation de copolymères du chlorure de vinylidène et du chlorure de vinyle et

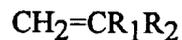
de copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :



- 5 dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{OR}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-\text{NR}_4\text{R}_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 10 9 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 8, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.
- 15 10 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que la quantité totale du chlorure de vinyle est introduite initialement dans la charge de polymérisation.
- 11 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'une fraction du monomère (méth)acrylique est injectée en différé.
- 20 12 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation en émulsion aqueuse.
- 25 13 - Copolymères halogénés, caractérisés en ce qu'ils sont homogènes en terme de distribution des monomères.
- 14 - Copolymères halogénés selon la revendications 13, caractérisés en ce qu'ils présentent une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 170 °C.
- 30 15 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères contenant du chlore.

16 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène.

17 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et éventuellement au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :

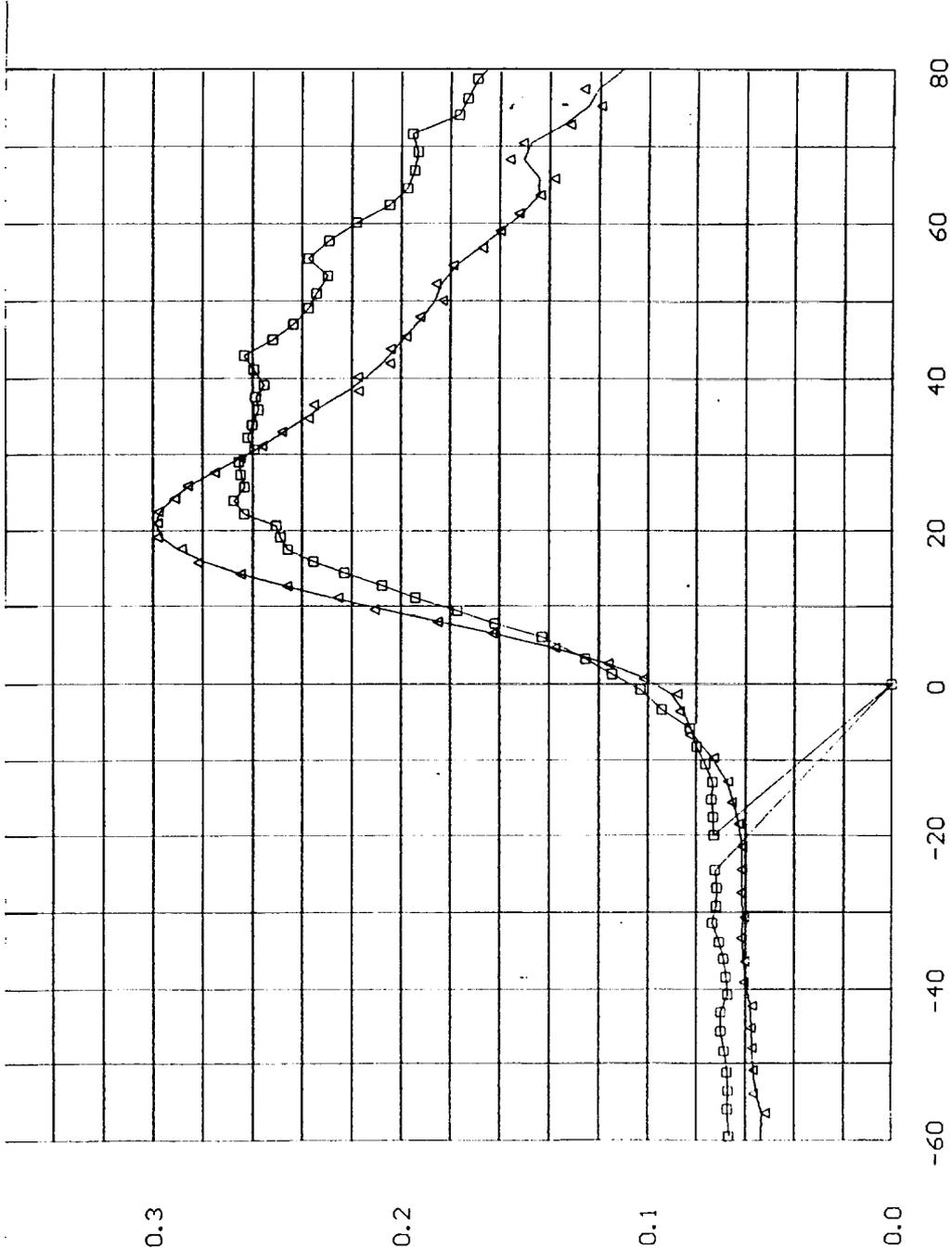


dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{OR}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-\text{NR}_4\text{R}_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

18 - Copolymères halogénés selon la revendication 17, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

19 - Utilisation des copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 13 à 18 pour la réalisation d'articles extrudés.

20 - Articles extrudés caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués avec les copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 13 à 18.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7268
BE 9800871

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	GB 692 378 A (DOW CHEMICAL COMPANY) 3 juin 1953 * page 4; exemple 1 * ---	1-8, 13, 15, 16, 19, 20	C08L214/08 C08F214/00
X	EP 0 030 080 A (ICI PLC) 10 juin 1981 * exemple 1 * ---	1-6, 8	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 10, 9 mars 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 44183, XP002103954 * abrégé * & KHIM. KHIM. TEKNOLOG., vol. 263-6, no. 6, 1968, -----	1, 2, 4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08L C08F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 mai 1999	Friederich, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7268
BE 9800871

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 692378	A	AUCUN	
EP 0030080	A	10-06-1981	
		AR 224285 A	13-11-1981
		AT 8791 T	15-08-1984
		AU 532579 B	08-12-1983
		AU 6414580 A	28-05-1981
		BR 8007418 A	26-05-1981
		CA 1159590 A	27-12-1983
		DK 497180 A, B,	22-05-1981
		IE 50743 B	09-07-1986
		JP 1550684 C	23-03-1990
		JP 56084710 A	10-07-1981
		JP 62041534 B	03-09-1987
		NZ 195454 A	17-06-1983
		ZA 8006842 A	30-12-1981
		ZW 27280 A	30-06-1982