

Brevet N°

86940

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 14 juillet 1987.

Titre délivré



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Rohm & Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, PA 19105, USA, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères, Howald, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce quatorze juillet mil neuf cent quatre-vingt-sept à 15,00 heures. au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes. à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Particules polymères produites séquentiellement, dispersions aqueuses de particules polymères produites séquentiellement, procédés pour la préparation de particules polymères produites séquentiellement, et utilisation de particules polymères produites séquentiellement
2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
3. 4 planches de dessin. en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 14.07.1987 ;
5. la délégation de pouvoir. datée de le ;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
Alexander Kowalski, 2519 Butler Pike, Plymouth Meeting, PA 19462, USA;
Joseph John Wilczynski, 20775 La Rambla, Yorba Linda, CA 92686, USA;
Robert Mitchell Blankenship, 520 West Mt. Vernon St., Lansdale, PA 19446, USA;
Chuen-Shyong Chou, 1409 Glen Echo Lane, Dresher, PA 19025, USA

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (8) E.U.A.

le (9) 14 juillet 1986

sous le N° (10) 885,069

au nom de (11) Alexander Kowalski, Joseph John Wilczynski, Robert Mitchell Blankenship, Chuen-Shyong Chou

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

55 rue des Bruyères, Howald

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées.

avec ajournement de cette délivrance à mois.

Le déposant/mandataire: *[Signature]*

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes. Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg. en date du: 14.07.1987

à 15,00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes.

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle.



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal. à la demande de brevet principal N° du". (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur. lorsque celui-ci est un particulier ou les désignation sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt completé, le cas échéant, par l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14)

COB F
COB J
COB D
COB Y

REVENDEICATION DE PRIORITÉ

L-3175

Dépôt de la demande de brevet

en Etats-Unis d'Amérique

du 14 juillet 1986 sous le numéro 885,069

M E M O I R E D E S C R I P T I F

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par:

Rohm & Haas Company
Independence Mall West
Philadelphia, PA 19105
USA

pour:

Particules polymères produites séquentiellement,
dispersions aqueuses de particules polymères
produites séquentiellement, procédés pour la
préparation de particules polymères produites
séquentiellement, et utilisations de particules
polymères produites séquentiellement

PARTICULES POLYMERES PRODUITES SEQUENTIELLEMENT, DISPERSIONS AQUEUSES DE PARTICULES POLYMERES PRODUITES SEQUENTIELLEMENT, PROCEDES POUR LA PREPARATION DE PARTICULES POLYMERES PRODUITES SEQUENTIELLEMENT, ET UTILISATIONS DE PARTICULES POLYMERES PRODUITES SEQUENTIELLEMENT

La présente invention concerne des particules polymères produites séquentiellement, des dispersions aqueuses de particules polymères produites séquentiellement, des procédés pour la préparation de particules polymères produites séquentiellement, et des utilisations de particules polymères produites séquentiellement. Les particules polymères produites séquentiellement conformes à la présente invention sont notamment, bien que non exclusivement, utiles dans des compositions aqueuses de liants, de revêtements et d'adhésifs.

Les particules polymères filmogènes, généralement sphériques à noyau-gaine ou noyau-enveloppe, sont très bien connues. De telles particules, en dispersions aqueuses, ont été utilisées en tant qu'agents modifiants rhéologiques, généralement avec un épaississeur, par exemple l'hydroxyéthylcellulose, ou avec un autre agent modifiant rhéologique synthétique en vue de fournir une consistance de film ou pellicule et une viscosité d'indice ICI dans les compositions de liants, de revêtements et d'adhésifs. Un but de la présente invention consiste à fournir des particules polymères, lesquelles, lorsqu'elles sont utilisées dans des compositions aqueuses de liants, de revêtements ou d'adhésifs, favorisent l'obtention d'une consistance de pellicule ou film et une viscosité ICI suffisantes pour ces compositions, de sorte que l'on peut réduire ou supprimer la quantité d'épaississeur ou autre agent modifiant rhéologique synthétique nécessaire dans la composition.

Contrairement à la technologie traditionnelle,

les particules conformes à la présente invention ne sont pas des particules du type noyau-enveloppe ou noyau-gaine ou même des particules sphériques.

Dans les dispersions polymères aqueuses classiques, on peut parfois constater la présence de particules polymères bosselées, grumeleuses ou du type "framboise". De plus, les dispersions de particules sphériques traditionnelles ont parfois tendance à s'agglomérer pour former des grappes ou conglomerats susceptibles de fusionner en particules elliptiques ou en forme d'haltères. Cependant, les particules polymères de la présente invention s'avèrent tout à fait différentes quant à leur structure et à leur comportement dans les compositions de liants, de revêtements ou d'adhésifs.

A l'Université de Kobé, un groupe prolifique, dirigé par Masayoshi Okubo, a publié de nombreux articles au cours des douze dernières années sur la polymérisation en suspension et en émulsion, et s'est particulièrement intéressé à ce qu'il qualifie de morphologie anormale et particulière. Se référer par exemple au Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition, Vol. 20, 45-51 (1982), et Vol. 19, 143 (1981). Bien que certains des articles de l'Université de Kobé montrent ce qui semble être des particules ayant une structure similaire aux particules de la présente invention, après une étude plus approfondie, nous pensons que le groupe de Kobé pratique la culture de particules de seconde étape dure, par exemple du styrène, à l'intérieur d'une première étape douce continue, par exemple de l'acrylate de butyle, pour former des particules comportant un noyau bosselé entouré d'une enveloppe sphérique. Ces particules sont totalement différentes quant à leur structure des particules de la présente invention. Toutefois, étant donné que l'acrylate de butyle est transparent à un faisceau d'électrons, les photographies au microscope électronique à transmission des particules

non durcies de l'Université de Kobé présentent une morphologie plus bosselée que sphérique. La morphologie sphérique des particules de Kobé peut être observée au microscope optique et, après durcissement des particules, au microscope électronique. Il est certain que les particules de Kobé ne peuvent offrir l'utilité des particules de la présente invention, à savoir de permettre de fournir des liants de revêtement à consistance de pellicule élevée ou des adhésifs à pouvoir adhérent élevé à l'état humide. Les matériaux de Kobé sont préparés selon un procédé différent de celui de la présente invention.

Un autre but de l'invention consiste à fournir des particules polymères en dispersions destinées à des liants, revêtements et adhésifs ayant une consistance de pellicule améliorée à un taux de matières sèches fixe, ou ayant des besoins moindres en matières sèches pour une consistance de pellicule fixe.

En ce qui concerne les adhésifs, un but de la présente invention est de fournir une pégosité ou adhérence améliorée à l'état humide.

Selon un aspect de la présente invention, on fournit des particules polymères produites séquentiellement comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes polymériques, dans lesquelles le noyau polymérique présente une composition qui est différente et relativement incompatible avec la composition de ces lobes polymériques, et dans lesquelles le rapport pondéral entre le total des lobes et le noyau est supérieur à 1.

Selon un autre aspect de la présente invention, on réalise une dispersion aqueuse de particules polymères produites séquentiellement, comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes, dans lesquelles le noyau polymérique présente une composition différente et relativement incompatible avec la composition des lobes, et dans lesquelles le rapport molaire entre la

totalité des lobes et le noyau est supérieur à 1.

Les particules polymères de la présente invention comportent un noyau portant au moins deux lobes. On peut normalement observer ces lobes à l'aide d'un microscope optique. Les lobes peuvent également être observés à l'aide d'un microscope électronique et, en opposition à l'art antérieur, ils peuvent être observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage après traitement au tétraoxyde de ruthénium.

10 Les particules polymères de la présente invention comprennent de préférence un noyau polymérique qui gonfle après neutralisation.

Les lobes sont polymérisés à partir d'un système monomère formant lobe qui est différent du système monomère du noyau. De façon préférée, la différence entre les deux systèmes monomères doit être telle que ceux-ci forment des polymères thermodynamiquement incompatibles et présentent un paramètre d'interaction entre eux, X_{C-L} , égal ou supérieur à 0,05.

20 Habituellement, on prépare d'abord le noyau et il peut lui-même être cultivé sur une semence ou préforme ou ébauche, laquelle pourra présenter une composition identique ou différente et être utilisée principalement en vue du contrôle de la granulométrie. La composition du noyau constitue l'un des principaux facteurs régissant la formation de lobe. Les systèmes monomères de noyau appropriés contiennent de préférence 5 % ou plus de monomères insaturés monoéthyléniquement contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi les groupes suivants : acide carboxylique, anhydride de l'acide carboxylique, hydroxyle, amide, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle, hydroxybutyle, uréido, éthylène uréido, hydroxyamide, nitrile, méthylolamide, glycidyle, cyanoéthyle, N-(isobutoxyméthyl)amido, diacétoneamido, N,N-diméthylamido, éthoxyéthyle, éthoxyéthoxyéthyle, furfuryle, aldéhyde, phosphate,

polyéthylène-glycol, polypropylène-glycol, sorbitol, glycérol et silane, avec un ou plusieurs monomères non-ioniques ou non fonctionnels. Les systèmes monomères de noyau préférés comportent environ 1 à 100 % de monomère(s) fonctionnel(s) de l'acide carboxylique, de façon plus préférée environ 20 à 50 %, de façon encore plus préférée de 20 % à 40 %, et de la façon la plus préférée d'environ 30 à 40 % en poids.

Parmi les monomères de l'acide carboxylique appropriés, on peut citer l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide acryloxypropionique, l'acide méthacryloxypropionique, l'acide acryloxyacétique, l'acide méthacryloxyacétique, et l'itaconate de l'acide monométhylrique.

Parmi les exemples de monomères non-ioniques ou non fonctionnels, on peut citer les méthacrylates ou acrylates en C_1-C_{18} , les esters vinyliques, par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le styrène, les styrènes substitués, l'éthylène et le butadiène. Si l'on utilise l'acétate de vinyle, le méthylacrylate et d'autres monomères qui sont relativement solubles dans l'eau mais dont les polymères tout en étant insolubles dans l'eau sont en revanche plastifiés dans l'eau, la quantité efficace de monomères fonctionnels peut être inférieure à 5 %. Les homopolymères d'acétate de vinyle, de méthylacrylate et d'autres monomères similaires constituent eux-mêmes les premières étapes efficaces destinées à assurer la formation de particules. Parmi les exemples de monomères similaires, on peut citer le méthoxyméthylacrylate ou le méthoxyméthylméthacrylate, le méthacrylate ou acrylate de glycol d'éthyle, le méthacrylate ou acrylate de carbitol, la N-vinylpyrrolidone, l'hydroxyéthylacrylate ou l'hydroxyéthylméthacrylate, et l'hydroxypropylacrylate ou l'hydroxypropylméthacrylate.

La première étape du système polymère de noyau

peut de préférence également contenir une petite quantité d'un monomère réticulant polyéthyléniquement insaturé tel que du diméthacrylate d'éthylène-glycol, de l'allylméthacrylate, du 1,3-butanédioldiméthacrylate, du
5 diméthacrylate de diéthylène-glycol, du triméthacrylate de triméthylolpropane, ou du divinylbenzène, dans une proportion de 0,1 % à 10 %, de préférence de 0,1 % à environ 3 % en poids, par rapport au poids de la première étape.

10 En tant que polymère de noyau central, on peut également utiliser des copolymères insolubles dans l'eau de monomères non ioniques insaturés monoéthyléniquement comportant 1 % ou plus de monomères insaturés monoéthyléniquement contenant un groupe fonctionnel anionique
15 fort tel qu'un oxyacide de soufre ou un oxyacide phosphoreux. Parmi les exemples de monomères contenant de tels groupes fonctionnels forts, on peut citer : l'allylsulfonate de sodium, le méthallylsulfonate de sodium, le styrène-sulfonate de sodium, le vinylsulfonate
20 de sodium, le sulfoéthylméthacrylate de sodium, le phosphoéthylméthacrylate, le bis-(méthacryloxyéthyl)phosphate, et également les analogues acrylates des méthacrylates.

Les compositions des polymères de noyau et de
25 lobe peuvent être différentes et relativement incompatibles. De façon préférée, les compositions varient jusque dans des proportions telles que le paramètre d'interaction, X_{C-L} , soit au moins de 0,05 (X signifie ici Khi). On peut calculer le paramètre d'interaction pour les polymères de lobe et de noyau en ayant recours à la méthode de Krause et al., J. Chem. Physics, 43, 2144 (1965). Dans Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Publishers (New York), 1976, on peut trouver les valeurs de solubilité de Hildebrand appropriées nécessaires au
35 calcul.

Pour le système monomère de lobe, un ou plusieurs monomères choisis parmi les suivants sont préférés : l'acrylate de butyle (BA), le méthylméthacrylate (MMA), l'acrylate d'éthyle (EA), le 2-éthylhexylacrylate (2-EHA), le styrène (S), l'acétate de vinyle (VA), l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (MAA), l'isobornylméthacrylate (IBMA), l'éthylène (E), le chlorure de vinyle (VCL), l'acrylonitrile (AN), l'acrylate d'isobutyle (IBA), le butadiène (Bd), le p-méthylstyrène (PMS), le vinyltoluène (VT), et similaires.

Le rapport pondéral entre le noyau polymérique et la totalité des lobes polymériques est supérieur à 1:1, de préférence d'au moins 1:2 et de façon plus préférée d'au moins 1:5. De façon préférée, le rapport pondéral entre le noyau polymérique et la totalité des lobes polymériques n'est pas supérieur à 1:500, et de façon plus préférée il n'est pas supérieur à 1:200.

La température de transition vitreuse T_g du noyau se situe de préférence à au moins 5°C , de façon plus préférée au-dessus de 15°C et de façon encore plus préférée à au moins 100°C .

Le noyau central se situe de préférence aux environs de 0,05 à 1,5 micron, de façon plus préférée aux alentours de 0,05 à 1,0 micron. Le diamètre final des particules de la présente invention est déterminé au mieux par le diamètre qu'aurait une sphère de volume équivalent.

Le domaine granulométrique utile des particules est indiqué ci-dessous en supposant des rapports de volume noyau/volume final variant de 1/1 à 1/200, bien que des rapports jusqu'à 1/500 s'avèrent utiles.

	<u>Diamètre, microns</u>	<u>Diamètre final, microns</u>	
	<u>noyau</u>	<u>1/1</u>	<u>1/200</u>
35	0,07	0,088	0,41
	1,0	1,26	5,86

Pour une granulométrie supérieure, on utilise généralement une augmentation du volume de croissance plus faible de 50X, ainsi pour un noyau de 2,0 microns, on obtient un diamètre de particule équivalent sphérique final de 7,4 microns. Si le noyau est gonflable après neutralisation, une augmentation supplémentaire importante en diamètre et en volume de particule est par conséquent obtenue.

Un autre aspect de la présente invention est constitué par un procédé pour la préparation de particules polymères produites séquentiellement comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes polymériques, dans lesquelles le noyau polymérique présente une composition qui est différente et relativement incompatible avec la composition des lobes, et dans lesquelles le rapport pondéral entre la totalité des lobes et le noyau est supérieur à 1, le procédé comprenant la polymérisation d'un système monomère de lobe en présence de particules de noyau polymérique et d'agent tensioactif, l'agent tensioactif étant présent à un taux suffisant pour maintenir la structure de lobe pendant le procédé et à un taux inférieur à celui où sont formées de nouvelles particules.

Bien que l'on pense que le taux d'agent tensioactif nécessaire dans le procédé conforme à la présente invention puisse être facilement déterminé par l'homme de l'art, étant donné que l'utilisation d'agents tensioactifs pour stabiliser l'interface polymère-eau des particules polymères en émulsion est bien connue de l'homme de l'art, le brevet US-A-2 520 959 donne une description d'une technique destinée à éviter la coagulation. Cette référence indique comment calculer un domaine de concentration d'agent tensioactif en fonction de l'aire superficielle de particules polymères de façon à éviter la coagulation sans toutefois dépasser la concentration en agent tensioactif à partir de laquelle

sont formées de nouvelles particules. On peut recourir à un raisonnement similaire pour obtenir un domaine de concentration d'agent tensioactif susceptible d'être utilisé pendant la partie initiale du procédé conforme à la présente invention afin de faciliter la formation de lobe et de stabiliser l'interface lobe-eau sans former de nouvelles particules. Le domaine de concentration spécifique d'agent tensioactif mis en oeuvre dans le procédé conforme à la présente invention peut varier en fonction des différents agents tensioactifs et des différentes compositions polymères de noyau et différentes compositions polymères de lobe. On préfère augmenter le taux d'agents tensioactifs à mesure que se déroule le procédé, afin de maintenir le nombre et la qualité des lobes souhaités, la limite supérieure de concentration d'agent tensioactif étant le niveau à partir duquel se forme un nombre excessif de nouvelles particules.

De préférence, au moins 10 %, de façon préférée au moins 20 % et de façon encore plus préférée au moins 30 % de la matière sèche formée au cours du procédé conforme à la présente invention sont des particules comprenant un noyau portant au moins deux lobes.

On préfère une polymérisation par addition progressive en deux étapes. On forme d'abord le noyau, cette formation pouvant s'effectuer sur une semence ou une préforme utilisée pour maîtriser la nucléation des particules (et partant, leur nombre et leurs dimensions) présentant une composition différente.

Le noyau pourra être formé in situ, en tant que première étape du procédé, ou séparément et ajouté.

Les polymères sont de préférence réalisés par polymérisation en émulsion aqueuse. Des procédés moins préférés pour préparer le polymère de noyau sont constitués par la polymérisation par précipitation ou en dispersion non aqueuse ou par conversion d'un polymère en solution sans un solvant organique en une dispersion

aqueuse.

Les lobes pourront être formés en commençant la charge supplémentaire progressive du système monomère approprié formant lobe en présence d'une quantité suffisante d'agent tensioactif et ensuite, en poursuivant le chargement soit au même débit, mais souvent à un débit accru, d'addition jusqu'à l'achèvement de la formation. Dans certains cas, on a trouvé qu'il était avantageux d'ajouter un petit incrément initial de monomère ou d'émulsion monomère à la charge du réacteur et dans d'autres cas, ceci a été remplacé par un petit incrément d'un solvant organique non polymérisable tel que du Texanol.

Tout type d'initiateur ou amorceur à radicaux libres utile dans la polymérisation en émulsion peut convenir à la formation de particules conformes à la présente invention. On préfère l'utilisation de systèmes d'initiateur redox d'un agent oxydant de persulfate conjointement avec un agent réducteur au bisulfite ou au sulfoxylate-formaldéhyde. On préfère particulièrement l'utilisation d'un incrément initial du couple redox ou d'un agent réducteur seul avant l'introduction du système monomère formant lobe, opération suivie de l'addition progressive du couple redox simultanément avec la charge monomère à mesure que se déroule la polymérisation. Une addition d'une petite quantité de sel d'un métal de transition tel que du sulfate ferreux heptahydrate est souvent bénéfique. Ce procédé d'amorçage est inhabituel et, en combinaison avec le procédé concernant l'agent tensioactif, permet à un grand nombre de modes de réalisation de la présente invention de se démarquer des procédés de l'art antérieur. Certains modes de réalisation n'exigent pas ce procédé d'amorçage.

Les exemples d'initiateurs ou d'amorceurs reposent sur la décomposition thermique du persulfate de sodium et d'ammonium et sur la réaction redox de ces

persulfates et de l'hydroperoxyde de t-butyle avec le sulfoxylate-formaldéhyde de sodium et le bisulfite de sodium en tant qu'agents réducteurs. Conviennent également le benzoylperoxyde et le 4,4'-azo-bis(acide 4-cyanovalérique) en tant que sources de radicaux libres.

Des températures de polymérisation d'environ 15°C à 125°C s'avèrent appropriées, de préférence de 60°C à 85°C et de façon plus préférée de 75°C à 85°C.

Des agents tensioactifs anioniques tels que le sel d'ammonium sulfaté du nonylphénoxy-poly(éthylèneoxy)-éthanol (Alipal CO-436), le dodécylbenzène-sulfonate de sodium (Siponate DS-4), et le dodécyldiphényloxyde-disulfonate de sodium (Dowfax 2A-1) sont les plus préférés, bien que la plupart des autres agents tensioactifs anioniques utiles dans la polymérisation en émulsion devrait convenir à la préparation des particules de la présente invention. Des agents tensioactifs non-ioniques en combinaison avec des agents anioniques se révèlent également efficaces.

La quantité préférée d'agent tensioactif est d'environ 0,1 % à 5 % en poids par rapport à la quantité totale de monomère. Pour certains systèmes, des quantités d'environ 0,4 à 0,7 % en poids sont optimales. L'utilisation d'une quantité suffisante d'agent tensioactif pour maintenir la structure de lobe pendant le procédé, de préférence ajoutée en continu pendant l'addition du système monomère formant lobe, s'avère la plus préférée.

Dans les procédés de polymérisation en émulsion traditionnels à étapes multiples, où l'on souhaite éviter l'amorçage de particules supplémentaires avec l'addition de la seconde étape, l'homme de l'art réduit le taux d'agent tensioactif lors de la charge monomère de seconde étape. Contrairement à la pratique classique, on augmente la quantité d'agent tensioactif ajoutée avec le monomère formant lobe jusqu'à un taux situé juste

au-dessous du niveau à partir duquel sont amorcées de nouvelles particules. Cette quantité accrue d'agent tensioactif en combinaison avec le procédé d'amorçage et les compositions monomères, entraîne la formation de lobes sur le noyau. On ajoute une quantité suffisante d'agent tensioactif avec la totalité de la charge monomère formant lobe pour maintenir les lobes jusqu'à l'achèvement du procédé.

Des quantités supérieures d'agents tensioactifs dans les limites indiquées sont souhaitables pour l'amorçage et le maintien de lobe ayant une granulométrie plus petite. Des agents tensioactifs polymérisables semblent être très efficaces pour stabiliser la formation de lobes et sont par conséquent préférés. Des monomères contenant des groupes d'acides forts sont efficaces pour la stabilisation des lobes et pour remplacer l'agent tensioactif traditionnel.

La préparation de dispersions de particules présentant des fractions de lobe importantes (>25) et à un taux de matières sèches élevé aux conditions de la présente invention s'effectue facilement avec par exemple des copolymères d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle avec des quantités de méthacrylate de méthyle d'environ 60 % ou inférieures (T_g d'environ 32°C ou inférieure) ou avec les polymères de la plupart des autres monomères énumérés ayant une T_g comparable.

Le nombre de lobes portés par le noyau semble dépendre de la composition particulière de ceux-ci. Par exemple, le tableau 1 montre la variation du nombre (X) de lobes se trouvant sur le noyau pour différentes compositions de lobe sur le même noyau.

Dans certains cas, des systèmes monomères de lobes, par exemple le BA/St, ne forment pas de lobes directement, mais doivent être précédés d'une composition qui forme facilement des lobes. Des exemples sont donnés dans le tableau 2.

La préparation d'une particule avec des lobes de polystyrène ne se produit pas facilement avec des noyaux de petite granulométrie (d'un diamètre de 0,1 à 0,2 micron) ; en revanche, elle peut s'effectuer facilement
5 avec une granulométrie d'1 micron de première étape de la même composition (exemple 8).

Le rapport pondéral préféré entre le polymère de lobe et le noyau varie depuis un rapport supérieur à 1/1 jusqu'à un rapport d'environ 200/1. On observe fréquem-
10 ment la formation de lobes dans des proportions de 10 jusqu'à 25 % dans le procédé de polymérisation. On s'est efforcé de préparer des matériaux à des teneurs élevées en matières sèches et à maintenir la structure de lobe pendant la totalité du procédé.

15 Encore un autre aspect de la présente invention réside dans l'utilisation de particules polymères produites séquentiellement dans des compositions de liants, de revêtements ou d'adhésifs. Le tableau 3 reproduit une énumération des compositions polymères susceptibles
20 d'être utiles.

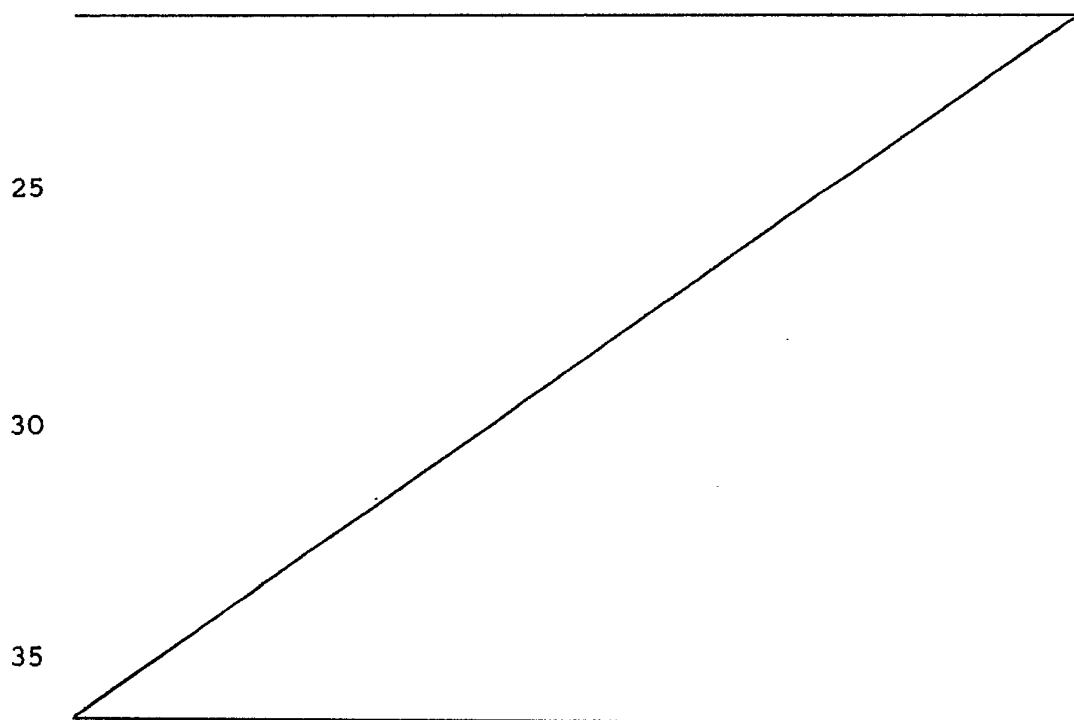


TABLEAU 1Composition des lobes

	<u>Composition des lobes</u>	<u>Teneur en lobes ou multiplicité</u>
5	51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA	90% 4X, 10% 3X
	46 BA/52,7 MMA/1,3 AA	>85% 3X et 4X
	59,6 BA/39,1 MMA/1,3 AA	>85% 3X et 4X
10	70 BA/28,7 MMA/12,3 AA	90% 2X
	80 BA/18 MMA/2 MAA	90% 2X
	49 EA/49 2-EHA/2 AA	80% 3X et 4X
	49 EA/29 BA/22 2-EHA/2 AA	50% 3X et 4X
	73 EA/25 2-EHA/2 AA	80% 3X et 4X
15	39 EA/66 2-EHA/1 MAA	90% 3X et 4X
	50 BA/48,7 S/1,3 AA	certains 2X et 4X
	95 BA/3,7 MMA/1,3 AA	la plupart 3X
	10 VA + 90 (60 BA/36,7 MMA/1,3 AA)	plusieurs

20

TABLEAU 2Compositions des lobes en deux étapes

	<u>Composition des lobes</u>	<u>Teneur en lobes ou multiplicité</u>
25		
	1. 20% (51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA) + 80% (50 BA/48,75 S/1,3 AA)	70%
30	2. 20% (52 BA/46,7 MMA/1,3 AA) + 80% (98 IBMA/2 AA)	90% 3X
	3. 20% (51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA) + 80% (polystyrène)	3X - 4X

TABLEAU 3Compositions et utilisations

<u>5</u>	<u>Type de polymère</u>	<u>Polymères ou Copolymères de</u>	<u>Utilisation</u>
	Mou	acrylate de butyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate d'éthyle	adhésifs produits de calfatage mastics pour toitures
10	Agents fil-mogènes, température ambiante	acrylate de butyle, acrylate d'éthyle, méthylacrylate, acrylate d'isobutyle avec avec du méthylméthacrylate, styrène, acrylonitrile, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, également copolymères d'acétate de vinyle avec du chlorure de vinyle, éthylène.	véhicules pour revêtements transparents et/ou pigmentés
15			
20	Agents fil-mogènes thermoplastiques, durs	copolymères de méthylméthacrylate, butylméthacrylate, styrène, acrylonitrile ; chlorure de vinyle avec de l'acrylate de butyle ou autres monomères plastifiants	Revêtements qui sont cuits
25	Agents fil-mogènes réticulables	copolymères des compositions ci-dessus qui contiennent en plus un ou plusieurs groupes fonctionnels qui réagissent lors du chauffage ou de la catalyse ou de l'irradiation pour réticuler le polymère	Revêtements durcissables
30	Durs et/ou réticulés	polymères ou copolymères de monomères comportant un groupe insaturé unique et également monomères à insaturation multiple tels que le divinylbenzène-butadiène et le butanediol-diméthacrylate	Caoutchoucs agent de remplissage, produits d'écartements, produits d'allongement

L'invention va maintenant être décrite en référence aux figures ci-annexées, sur lesquelles :

- 5 - la figure 1 est une photographie montrant l'aspect sous microscope optique sur fond sombre d'une dispersion de particules réalisée conformément à l'invention, avant le gonflement ;
- la figure 2 est une photographie d'une dispersion de particules réalisée conformément à l'invention, prise sous microscope optique sur fond clair ;
- 10 - la figure 3 est une photographie de l'aspect de la dispersion de particules réalisée conformément à l'invention et neutralisée avec de l'ammoniaque à 85°C, prise sous microscope optique sur fond clair ;
- la figure 4 est identique à la figure 1 sauf
15 que la photographie a été prise avec une intensité lumineuse plus faible ;
- la figure 5 est similaire à la figure 2 sauf qu'il s'agit de particules plus petites ;
- la figure 6 est une photographie du produit
20 de l'invention, prise au microscope électronique à balayage ;
- la figure 7 est une photographie comparative prise au microscope électronique à balayage d'un échantillon réalisé conformément aux articles de Kobé ;
- 25 - la figure 8 est une photographie comparative montrant l'échantillon de Kobé sous microscope optique ;
- la figure 9 est une photographie comparative montrant une dispersion de particules sphériques standard sous microscope optique ;
- 30 - la figure 10 est une photographie comparative de l'échantillon de Kobé prise sous microscope électronique à transmission, durci et coloré avec une solution d'octadiène/osmium.

35 Les exemples suivants sont présentés pour illustrer plusieurs modes de réalisation différents de l'invention, sans toutefois devoir en limiter la portée.

EXEMPLESExemple 1 - Véhicules de peinture à particules polymères
produites séquentiellementA. Polymère de noyau

5 Réacteur : récipient en verre de 5 litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une enveloppe chauffante.

Dans l'enceinte réactionnelle, on charge 2400 g
10 d'eau désionisée et 1,39 g de sel d'ammonium sulfaté de nonylphénoxy poly(éthylèneoxy)éthanol (oxyde de 4-éthylène) (Marque Alipal CO-436) et l'on chauffe à 85°C tout en balayant avec de l'azote. Une charge initiale d'émulsion monomère constituée par 34 g d'eau désionisée,
15 0,32 g d'Alipal CO-436, 52 g d'acrylate de butyle, 46,6 g de méthylméthacrylate et 1,4 g d'acide méthacrylique est ajoutée dans l'enceinte, suivie de 5 g de persulfate de sodium dissous dans 50 g d'eau désionisée. On laisse cette charge initiale réagir pendant 15 minutes.
20 Après quoi, on ajoute une émulsion monomère constituée par 406 g d'eau désionisée, 7,6 g d'Alipal CO-436, 55 g d'acrylate de butyle, 604,9 g de méthylméthacrylate, 440 g d'acide méthacrylique et 5,5 g de 1,3-butanediol-diméthacrylate pendant une durée de trois heures à 85°C.
25 Lorsque l'alimentation en monomère est terminée, on maintient la charge à 85°C pendant une demie heure puis on la refroidit à température ambiante. On procède ensuite à son filtrage pour enlever le coagulum. La dispersion finale contient 30,0% de matières sèches, présente un pH de 2-3 et un diamètre moyen de particule de
30 150 nanomètres tel qu'il a été déterminé par l'analyseur granulométrique Nanosizer (Coulter Electronics Ltd.).

B. Lobes

35 Dans une enceinte réactionnelle identique à celle utilisée dans la partie A de cet exemple, on charge

600 g d'eau désionisée et l'on chauffe la charge du réacteur à 80°C tout en procédant à son balayage à l'azote. Lorsque la température s'est stabilisée à 80°C, on ajoute un système de catalyseur initial constitué par

5 1,5 g d'une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 1 %, de 10,5 g d'une solution de persulfate de sodium à 4,2 % et de 10,5 g d'une solution de formaldéhyde-sulfoxyrate de sodium à 4,2 % dans l'eau. Presque immédiatement, on ajoute

10 118,3 g de la dispersion de noyau provenant de la partie A. Après quoi, on ajoute une émulsion monomère constituée par 351 g d'eau désionisée, 29,0 g d'Alipal CO-436, 896,5 g d'acrylate de butyle, 878,5 g de méthacrylate de méthyle et 17,9 g d'acide acrylique pendant une durée de 2 heures 25 minutes. Simultanément, on in-

15 troduit dans le réacteur des solutions de 4,1 g de persulfate de sodium et de 1,7 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 165 g d'eau désionisée et de 3,4 g de bisulfite de sodium dans 165 g d'eau désionisée. On maintient la température à 80°C. Après avoir terminé le chargement,

20 on refroidit le produit à température ambiante. On ajoute 0,82 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 7 g d'eau désionisée et 0,4 g d'hydrosulfite de sodium dans 12 g d'eau désionisée pendant la période de refroidissement. Le produit contient 56 % de matières sèches et présente

25 un pH de 2,0. Le diamètre des particules, calculé pour un produit de dispersion sphérique, devrait être de 0,56 micron. A l'examen au microscope optique, les particules réelles de ce produit (notamment après neutralisation avec du NH_4OH à un pH 9,0) ne présentent pas un aspect

30 sphérique mais comportent deux lobes ou plus par particule et constituent ainsi les particules de la présente invention. La particule conforme à la présente invention présente un aspect dimensionnel plus grand que les particules de la dispersion de particules sphériques d'un

35 diamètre de 0,56 micron.

C. Peinture

A partir du produit de la partie B de cet exemple, on réalise une peinture (concentration en volume de pigments de 40 % et en matières sèches de 40 %) comme cela ressort des tableaux 5 et 6 ci-dessous et en comparaison dans la formulation montrée au tableau 4 ci-dessous avec un véhicule de peinture extérieur acrylique à consistance de pellicule élevée typique du commerce. Le produit de la partie B (3 parties) a été mélangé avec une partie des particules sphériques classiques de petite granulométrie produites dans l'exemple 11 plus loin et a été comparé dans la même formulation de peinture.

TABLEAU 4

15

Dispersion polymère

Propriétés de la peinture équilibrée pendant 24 heures

	<u>pH</u>	<u>ICI</u> ¹	<u>Consistance</u> ²
20 Comparatives	9,2	1,30	13,3
Invention (mélange)	8,9	1,45	14,2
Invention (seule)	---	1,65	----

¹ Viscosité au cisaillement élevé (10.000 secondes réciproques) en poises mesurée par un viscomètre à cône et plaque mis au point par Imperial Chemical Industries.

² Consistance de la pellicule en grammes de peinture humide par pied carré (930 cm²).

30

35

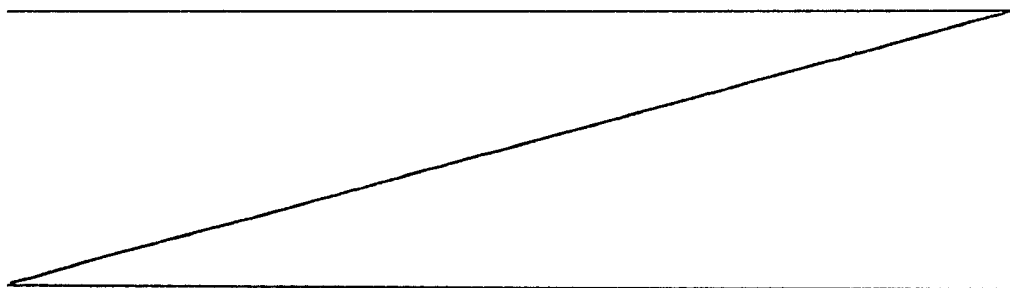


TABLEAU 5

<u>Broyage</u>	<u>kg</u>
Eau	42,94
5 Agent dispersant pigmentaire (25% dans H ₂ O)	6,62
Agent de mouillage (alcarylpolyéther)	1,13
Agent antimousse	0,68
Ethylène-glycol	11,38
TiO ₂ , rutile	110,44
10 Talc	90,17

Les matériaux ci-dessus sont broyés dans un dissolvant Cowles Dissolver à 3800-4500 tours/mn pendant 20 minutes puis à vitesse ralentie avec les éléments

15 suivants :

	<u>kg</u>
Latex (50 % de matières sèches)	203,48
Agent antimousse	0,453
20 Agent conservateur	0,453
Agent de coalescence ¹	5,08
Propylène-glycol	15,47
H ₂ O	5,08
Solution d'hydroxyéthylcellulose (2,5 % dans H ₂ O)	37,28
25	<hr/>
	267,296

¹ 2,2,4-triméthylpentanediol-1,3-monoisobutyrate

30 Exemple 2 - Véhicule de peinture de particule polymère
produite séquentiellement

Préparation de particules selon la présente invention

35 Dans un réacteur similaire à celui utilisé dans la partie A de l'exemple 1, on charge 500 g d'eau

désionisée et l'on chauffe le contenu du réacteur à 80°C sous balayage d'azote. Lorsque la température s'est stabilisée à 80°C, on ajoute un système de catalyseur initial constitué par 1,5 g d'une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 1 %, 10,5 g d'une solution de persulfate de sodium à 4,2 % et 10,5 g d'une solution de formaldéhyde-sulfoxy-
5 late de sodium à 4,2 % dans l'eau. Presque aussitôt, on ajoute 88,7 g de la dispersion de noyau provenant de la partie A de l'Exemple 1. Une émulsion monomère constituée par 300 g d'eau désionisée, 29 g d'Alipal CO-436, 896,5 g d'acrylate de butyle, 878,5 g de méthylméthacrylate et 17,9 g d'acide acrylique est ajoutée pendant une
10 durée de 2 heures 35 minutes. Simultanément, on introduit dans le réacteur une solution de 4,1 g de persulfate de sodium et de 1,7 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 165 g d'eau désionisée et 3,4 g de bisulfite de sodium dans 165 g d'eau désionisée. On maintient la température à 80°C. Lorsque les chargements sont terminés, on refroidit le produit à température ambiante, on ajoute
15 une portion de la solution du catalyseur de co-alimentation pendant l'étape de refroidissement pour achever la polymérisation. Le produit présente une teneur en matières sèches de 58,8 % et un pH de 2,1. La granulométrie calculée de la dispersion du produit est de 0,61 micron.
20 A l'examen au microscope optique, les particules de cette dispersion semblent plus grandes que ce à quoi l'on s'attendrait pour une dispersion sphérique de 0,61 micron et plus grandes que les particules de l'Exemple 1, chaque particule comportant deux lobes ou plus, la plu-
30 part d'entre elles comportant trois lobes. Après avoir transformé ce produit en peinture comme dans la partie C de l'Exemple 1 et procédé à sa comparaison par rapport au véhicule de peinture standard, la peinture avec le véhicule de l'invention donnait un indice de viscosité
35 ICI de 3,7 par rapport à un indice de viscosité ICI de 1,2 pour le témoin standard.

Exemple 3 - Teneur en acide dans le polymère de noyaua. Préparation du noyau de copolymères fonctionnels hydrophiles sur une préforme de faible polarité

Réacteurs : Quatre récipients en verre de 5 litres avec un agitateur, un thermomètre, un orifice d'admission d'azote, un condenseur à reflux et une enveloppe chauffante.

Dans les réacteurs, on a chargé 2080 g d'eau désionisée et 3,2 g de Siponate DS-4 que l'on a chauffés jusqu'à 80°C sous balayage d'azote. On a ajouté à chaque réacteur une charge monomère initiale de 6,9 g d'acrylate de butyle, de 75,5 g de méthylméthacrylate et de 0,9g d'acide méthacrylique. Cette opération a été suivie de l'addition immédiate de 5,5 g de persulfate de sodium dans 30 g d'eau.

Les émulsions monomères telles qu'elles sont décrites ci-dessous ont été préparées pour quatre compositions copolymères.

20

TABLEAU 7

Echantillon	3A-1	3A-2	3A-3	3A-4
Quantité de MAA	10 %	20 %	30 %	40 %

25

Emulsion monomère en grammes

H ₂ O désionisée	406	406	406	406
Siponate DS-4	16	16	16	16
Acrylate de butyle	55,6	55,6	55,6	55,6
Méthylméthacrylate	944,4	834,2	722,9	611,7
Acide méthacrylique	112,2	222,4	333,4	444,9
Butanediol-	33,3	33,3	33,3	33,3
diméthacrylate				

35

Lorsque la charge initiale a réagi (environ 10 minutes), on a commencé l'alimentation de la seconde émulsion monomère à raison d'environ 6 g/minute. On a maintenu la température à 82°C. Pendant trente minutes 5 au cours de la réaction, on a augmenté le débit d'alimentation jusqu'à environ 14 g/minute. Lorsque l'alimentation monomère a été achevée, on a laissé le produit réactionnel refroidir à température ambiante.

La teneur en matières sèches est de 32,1 % et 10 les diamètres de particule sont d'environ 0,18 micron déterminés par Nanosizer.

b. Préparation de lobes pour démontrer l'effet de la teneur en acide du copolymère

Réacteurs : récipients en verre de 5 litres munis d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une enveloppe chauffante. 15

Quatre préparations de polymérisation en émulsion de polymère de seconde étape sur les noyaux produit en 3A-1, 3A-2, 3A-3 et 3A-4 sont réalisées de la 20 manière suivante. On prépare pour chacune d'entre elles une émulsion monomère constituée par les éléments suivants.

25

TABLEAU 8

Eau désionisée	600	g
Alipal CO-436	15	g
Acrylate de butyle	915	g
30 Méthylméthacrylate	826	g
Acide acrylique	23,2	g

On charge les réacteurs avec 500 g d'eau désionisée et avec 44 g de chacune des dispersions de noyau 35 3A-1 à 3A-4. Après balayage de réacteur à l'azote et

avec la charge du réacteur à 85°C, on ajoute les solutions d'amorceur initial suivantes à chacun des réacteurs.

5

TABLEAU 9

Persulfate de sodium	-0,5g dans 10g d'H ₂ O
Sulfoxylate-formaldéhyde de sodium	-0,5g dans 10g d'H ₂ O
Solution de FeSO ₄ ·7 H ₂ O (0,1 %)	-15g

10

On a également préparé des solutions d'amorceur de co-alimentation pour chacune des préparations.

TABLEAU 10

15 Persulfate de sodium	-4,1 g dans 54 g d'H ₂ O
Bisulfite de sodium	-3,4 g dans 54 g d'H ₂ O

Peu de temps après l'addition de la solution d'amorceur initial, on commence l'alimentation lente en émulsion monomère. L'alimentation des solutions de catalyseur de co-alimentation est également mise en route et programmée de façon à se poursuivre pendant l'alimentation de l'émulsion monomère. On maintient la température à 85°C. Après 20 minutes, on augmente le débit d'alimentation de l'émulsion monomère de façon à achever l'alimentation en 165 minutes. Après quoi, on refroidit lentement les dispersions. La quantité de matières sèches pour tous les échantillons 3B-1 à 3B-4 est de 58 %.

Les échantillons des dispersions 3B-1 à 3B-4 sont dilués jusqu'à environ une concentration à 1 % avec de l'eau et examinés au microscope optique en utilisant un grossissement visuel de 1000X. On a observé les formes suivantes de particules.

35

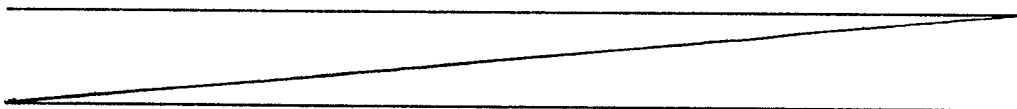


TABLEAU 11

	<u>Echan-</u> <u>tillon</u>	<u>Quantité d'acide</u> <u>de semence</u>	<u>Forme de particule</u>
5	3B-1	10 %	Sphère
	3B-2	20 %	En majorité phères, 10 % de doublets
	3B-3	30 %	En majorité triplets et quadruplets
10	3B-4	40 %	En majorité triplets et quadruplets

Le diamètre des particules sphériques est d'environ 0,88 micron. Le diamètre de chaque lobe d'un triplet est d'environ 0,61 micron.

Exemple 4 - Dispersion des particules et mélange

a. Réacteur : récipient en verre de 5 litres conçu pour la polymérisation en émulsion

On prépare une émulsion monomère constituée par les éléments suivants.

	Eau désionisée	545	g
	Alipal CO-436	14,9	g
25	Acrylate de butyle	914	g
	Méthylméthacrylate	826	g
	Acide acrylique	23,4	g

On charge le réacteur de 600 g d'eau désionisée et on chauffe à 85°C sous une atmosphère d'azote. On ajoute une charge d'amorceur initial de 20 ml de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0,1 % et de 1 g de sulfoxyolate-formaldéhyde de sodium, opération suivie deux minutes plus tard de l'addition de 46,6 g d'une dispersion de noyau provenant de la partie A-4 de l'exemple 3, rincée avec 10ml d'eau, opération suivie de l'addition des solutions d'amorceur de

co-alimentation, de 5 g de persulfate d'ammonium dans 62 g d'eau et de 3,4 g de bisulfite de sodium dans 62 g d'eau. On ajuste le débit d'addition d'amorceur de façon à achever l'addition dans un laps de temps d'environ 4
5 heures. Dans les dix minutes, on commence l'alimentation de l'émulsion monomère à raison de 5 g/minute. Trente minutes après le début de l'alimentation de l'émulsion monomère, on ajoute 7,5 g supplémentaires d'Alipal CO-436 à l'émulsion monomère que l'on mélange bien. Pendant
10 trente minutes supplémentaires, on augmente le débit d'alimentation de l'émulsion monomère jusqu'à 15 g/minute. On maintient la température de réaction à 80-82°C. Lorsque l'alimentation de l'émulsion monomère est achevée, on poursuit l'alimentation de la solution d'amorceur
15 jusqu'à épuisement. On maintient la température pendant 22 minutes puis on laisse refroidir. La quantité de matières sèches de la dispersion est de 55,7 %. La granulométrie déterminée par Nanosizer est de 750 nanomètres et l'on a pu observer que les particules de la
20 présente invention comportaient trois, quatre ou cinq lobes.

La viscosité de cette dispersion est de 50 cps. Dans cette condition, la formation de sédiment sera rapide. Toutefois, si cette dispersion est neutralisée
25 jusqu'à des valeurs du pH supérieures à 8,5 la viscosité, notamment la viscosité au cisaillement interne augmente de façon excessive.

Pour obtenir des dispersions pouvant s'écouler à un pH élevé et réduire la tendance à la sédimentation,
30 on mélange les particules, avec une quantité égale, sur une base de matières sèches, d'une dispersion de particules sphériques à 60 % de matières sèches produites par émulsion et qui avait déjà été neutralisée à un pH de 9,2 (dispersion "standard"). Le mélange résultant de ma-
35 tières sèches à 57,3 % présentait un pH de 6,3 et une viscosité de 840 cps. On a ajusté avec du NH_4OH à un pH

de 9,0 et la viscosité a augmenté jusqu'à 1340 cps. Le dosage de la dispersion de particules a fourni un mélange de dispersion qui présente une consistance de pellicule nettement améliorée dans les peintures par rapport à la dispersion sphérique standard seule.

B. Comparaison dans les peintures

On a préparé des peintures du produit de cet exemple et on a procédé à leur comparaison avec des peintures réalisées à l'aide d'un véhicule témoin et avec la dispersion standard. Celle-ci se trouvait dans une formulation de 40 pvc, 38 % V.S.

TABLEAU 12

<u>Matière</u>	<u>Indice ICI de la Peinture</u>	<u>Consistance de la pellicule de peinture</u>
Véhicule témoin	1,35	9,9
Dispersion standard	0,80	8,3
20 Particules de cet exemple	3,00	16,5
Mélange : 1 partie des particules de cet exemple avec 1 partie de la dispersion standard	1,53	10,6

25

Le véhicule témoin est un véhicule de peinture extérieure acrylique présentant une bonne consistance de pellicule.

30

35

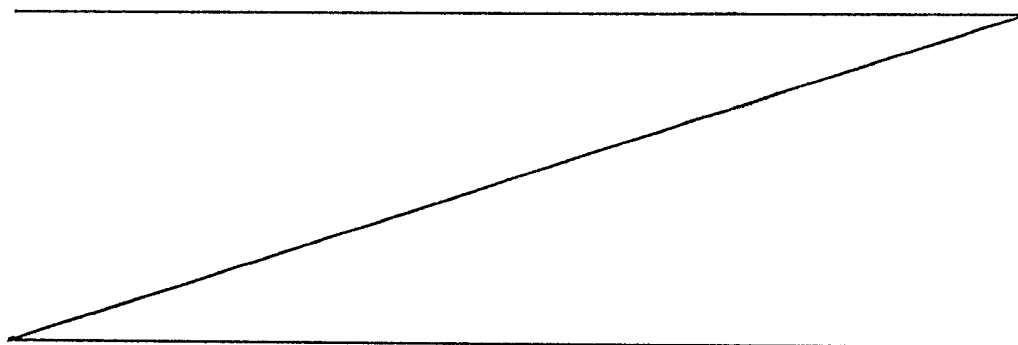


TABLEAU 13Formulation, peinture d'apprêt, 40 PVC, 38 % VS

5	<u>Broyage</u>	
	<u>Matière</u>	<u>kg</u>
	Hydroxyéthylcellulose, solution à 2,5 % dans l'eau	34
10	Agent dispersant pigmentaire (25 % de matières sèches)	5,12
	Eau	27,22
	Agent désémulsifiant	0,45
	Adjuvant mouillant, polyéther alcoylaryle	1,09
15	Ethylène-glycol	10,52
	Dioxyde de titane, rutile	106,32
	Silicate d'aluminium	77,84
	Silicate	2,27
20		
	<u>Mise au repos</u>	
	Dispersion polymère, 52,5 % de matières sèches	184,11
25	Eau	6,80
	Agent de conservation	4,08
	Agent désémulsifiant	0,45
	Agent coalescent	4,81
30	Propylène-glycol	14,70
	Hydroxyéthylcellulose, solution à 2,5 % dans l'eau	39,51
35		

Exemple 5 - Particules de l'invention avec différents polymères de noyau

A. Préparation des dispersions de noyau de copolymères fonctionnels hydrophiles

5 On utilise l'équipement et le procédé de l'exemple 3A pour préparer des dispersions de noyau sur 6,7 % d'une préforme à faible polarité avec les compositions suivantes :

10 TABLEAU 14

1. 5 BA/55 MMA/40 HEMA
+ 3 % de butanediol-diméthacrylate
2. 5 BA/75 MMA/20 HEMA
+ 1 % de butanediol-diméthacrylate
- 15 3. 5 BA/55 MMA/20 MAA/20 HEMA
+ 1 % de butanediol-diméthacrylate
4. 5 BA/65 MMA/20 MAA/10 AM
+ 3 % de butanediol-diméthacrylate
- 20 5. 5 BA/65 MMA/30 AA
+ 3 % de butanediol-diméthacrylate

Les compositions de l'émulsion monomère appropriées sont les suivantes, les poids étant en grammes.

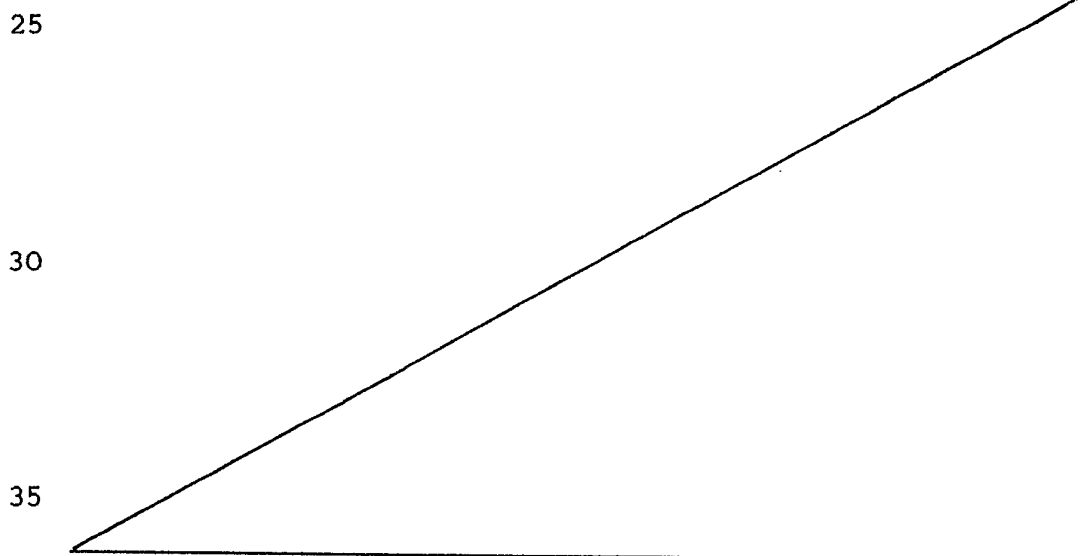


TABLEAU 15

	1	2	3	4	5
5 Eau désionisée	406	406	406	406	406
Siponate DS-4	16	16	16	16	16
Acrylate de buty- le (BA)	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
Méthylméthacry- late (MMA)	611,2	833,4	611,2	722,3	722,3
Hydroxyéthylmé- thacrylate (HEMA)	444,5	222,2	222,4	--	--
Acrylamide (AM)	--	--	--	111,1	--
Acide acrylique (AA)	--	--	--	--	333,4
15 Acide méthacryli- que (MAA)	--	--	222,4	222,4	--
Butanediol- diméthacrylate	33,3	11,1	11,1	33,3	33,3

20 Les teneurs en matières solides des cinq disper-
sions ainsi préparées se situent toutes aux alentours de
32,1% et les diamètres des particules sont d'environ
0,18 micron, déterminés par Nanosizer.

B. Préparation des particules de seconde étape avec des
25 dispersions de noyau 5A-1 jusqu'à 5A-5

Les mêmes procédés et compositions utilisés en
3B ont été réalisés avec 5A-1 jusqu'à 5A-5 sous forme de
noyaux. On a obtenu les résultats suivants :

30

TABLEAU 16

	<u>Noyau</u>	<u>Description des particules</u>
	5A-1	85 % de triplets et de quadruplets
	5A-2	Sphères en majorité
35	5A-3	85 % des particules de l'invention
	5A-4	95 % des particules de l'invention
	5A-5	10 % de triplets, 40 % de doublets

TABLEAU 17Comparaison dans les peintures

		Indice	
		<u>I.C.I.</u>	<u>Consistance</u>
5	1. Véhicule témoin (50 % de matières sèches)	1,25	10,0
	2. Dispersion standard (59 % de matières sèches)	0,8	8,3
10	3. Mélange d'une partie des particules de l'Exemple 5B en utilisant 5A-1 première étape (55 % de matières sèches) avec une partie de dispersion standard	1,0	9,1
15	4. Mélange d'une partie des particules de l'Exemple 5B en utilisant 5A-3 première étape avec une partie de la dispersion standard	1,2	10,5

Les formulations de peintures, véhicule témoin et dispersion standard sont décrits dans l'exemple 4.

20

Exemple 6 - Particules de l'invention avec une semence d'acétate de polyvinyle

a. Préparation de la dispersion polymère de semence

On utilise un récipient de deux litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et de moyens pour la régulation de la température et une atmosphère d'azote. Une charge initiale de 397 g d'eau désionisée et de 0,24 g de dodécylbenzène-sulfonate de sodium est chauffée jusqu'à une température de 78°C sous atmosphère d'azote, avec agitation. On prépare une émulsion monomère à partir de 196 g d'eau désionisée, de 0,22 g de dodécylbenzène-sulfonate de sodium, de 208 g d'acrylate de butyle, de 186,8 g de méthylméthacrylate et de 5,21 g d'acide méthacrylique. On ajoute à la charge initiale 20,8 g de ce monomère, addition suivie ensuite de 1,7 g de persulfate de sodium dissous dans 10 g

d'eau. Quinze minutes plus tard, on commence l'alimentation progressive de l'émulsion monomère et on poursuit jusqu'à son épuisement en 1 heure et demie. On laisse la température s'élever jusqu'à 85 % et on la maintient à
 5 cette valeur. Quinze minutes après l'achèvement de l'addition monomère, on laisse refroidir le mélange réactionnel. On ajoute 0,5 g d'eau ammoniacale pour améliorer la stabilité. Le produit présente une teneur en matières sèches de 40% et une granulométrie de 0,15 micron,
 10 déterminée par Nanosizer.

b. Réacteur : récipient en verre de deux litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote et d'un condenseur à reflux.

On charge le réacteur de 248 g d'eau désionisée
 15 et on la chauffe jusqu'à 70°C tout en procédant à un balayage d'azote à travers le récipient. Lorsque la température du réacteur s'est stabilisée à 70°C, on charge les produits suivants :

20

TABLEAU 18

0,4 ml d'une solution de $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ à 1 %
 0,12 g de persulfate d'ammonium
 0,12 g de sulfoxylate-formaldéhyde de sodium
 25 14,7 g d'une dispersion polymère d'ensemencement
 ayant une teneur en matières sèches de 40%
 telle qu'elle a été préparée en 6A
 0,47 g d'acide acétique glacial.

30

On utilise environ 11 g d'eau pour procéder au rinçage de l'ensemble ci-dessus lorsque cela s'avère nécessaire.

Dès que possible, on commence l'alimentation de l'émulsion monomère A comme cela est décrit ci-dessous.

TABLEAU 19

<u>Emulsion monomère A</u>		
	Eau désionisée	26 g
5	Sel de triéthanolamine de l'acide dodécylbenzène-sulfonique, actif à 60 %	0,65 g
	Octylphénoxy-polyéthylène oxy éthanol (à 70%)	0,75 g
	cétate de sodium	0,09 g
10	Acétate de vinyle	98,1 g

Simultanément, on commence les alimentations de solutions d'amorçage à radicaux libres, de 1,12 g de persulfate d'ammonium et de 0,47 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 45 g d'eau et de 0,94 g de bisulfite de sodium dans 46 g d'eau et l'on poursuit pendant toute la réaction. On alimente l'émulsion monomère A pendant une durée de trente minutes tout en maintenant la température à 70°C. Lorsque A est achevé, on procède alors à l'alimentation de l'émulsion monomère B pendant une durée de 2 heures et demie tout en maintenant la température à 75°C.

TABLEAU 20

25	<u>Emulsion monomère B</u>	
	Eau désionisée	102 g
	Sel de triéthanolamine de l'acide. dodécylbenzène-sulfonique, actif à 60 %	2,6 g
30	Octylphénoxy-polyéthylène oxy éthanol (à 70%)	3,0 g
	Acétate de sodium	0,38 g
	Acétate de vinyle	98,1 g
	Acrylate de butyle	157 g
35	Méthylméthacrylate	137,4 g

On a ajusté la charge des amorceurs à radicaux libres de façon qu'ils poursuivent leur activité pendant 20 minutes après la fin d'alimentation monomère. A l'achèvement de la polymérisation, on laisse le produit se refroidir jusqu'à 50°C et on ajoute les produits suivants :

0,22 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 2 g d'H₂O, puis 0,11 g de Lykopen dans 4 g d'H₂O. On Laisse refroidir pendant une heure supplémentaire et on ajoute un agent de neutralisation de 1,12 g d'eau ammoniacale.

La teneur en matières sèches est de 49,1 %, le diamètre des particules est d'environ 0,55 micron et les particules sont celles conformes à l'invention.

15 Exemple 7 - Particules acryliques de l'invention avec une semence d'acétate de polyvinyle

a. Préparation d'une particule acrylique basée sur un noyau d'acétate de polyvinyle

Les émulsions monomères 1 et 2 sont préparées comme suit :

	<u>E.M. 1</u>	<u>E.M. 2</u>
H ₂ O désionisée	45 g	304,5 g
Sel de triéthanolamine de l'acide dodécylbenzène-		
25 sulfonique, actif à 60 %	1,2 g	10,75 g
Octylphénoxy polyéthylène oxy éthanol (à 70 %)	1,38 g	12,44 g
Acétate de sodium	0,17 g	1,55 g
Acétate de vinyle	179,3 g	-
30 Acrylate de butyle	-	839,1 g
Méthylméthacrylate	-	753,6 g
Acide acrylique	-	21,0 g

La solution de catalyseur est constituée par 35 1,72 g d'hydroperoxyde de t-butyle + 4,09 g de persulfate d'ammonium dans 166 g d'eau désionisée et par 3,43 g

de bisulfite de sodium dans 168 g d'eau désionisée.

Dans un récipient en verre de cinq litres conçu pour la polymérisation en émulsion, on chauffe une charge de 895 g d'eau désionisée et de 53,8 g de dispersion polymère d'ensemencement provenant de l'Exemple 6A jusqu'à 72°C, tout en agitant sous atmosphère d'azote. On ajoute 15 g d'une solution aqueuse de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0,1%, 0,44 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau, 0,44 g de sulfoxylate-formaldéhyde de sodium dans 10 g d'eau et 1,72 g d'acide acétique dans 10 g d'eau. Après trois minutes, on commence l'addition de l'émulsion monomère 1 de façon qu'elle soit achevée en 20 minutes. Simultanément, on procède à l'addition des catalyseurs. La température est maintenue à 70-75°C. A l'achèvement de l'émulsion monomère 1, on commence l'addition de l'émulsion monomère 2 et l'on poursuit de façon à ce qu'elle soit achevée en deux heures et vingt minutes. On poursuit l'addition des catalyseurs. Lorsque l'addition de l'émulsion monomère est achevée, on poursuit l'addition du catalyseur 2 de co-alimentation jusqu'à l'épuisement (environ dix minutes supplémentaires). On laisse le produit refroidir jusqu'à 35°C et l'on neutralise alors avec de l'eau ammoniacale. La teneur en matières sèches était de 51,4 %. L'observation au microscope a fait apparaître l'asymétrie des particules avec une structure comportant un noyau et au moins deux lobes.

Exemple 8 -

a. Préparation d'une dispersion polymère à noyau d'un micron

Réacteur : récipient en verre de cinq litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une enveloppe chauffante.

On charge le réacteur avec 2400 g d'eau désionisée et l'on chauffe jusqu'à 85°C sous balayage d'azote.

On ajoute dans le réacteur une charge initiale d'émulsion monomère de 12 g d'eau désionisée, de 0,058 g de nonylphénoxy poly(éthylèneoxy), de sulfate d'éthanol, de sel d'ammonium, de 5,2 g d'acrylate de butyle, de 46,4 g
5 de méthylméthacrylate et de 1,4 g d'acide méthacrylique, opération suivie de l'addition de 5 g de persulfate de sodium dissous dans 50 g d'eau désionisée. On laisse cette charge initiale réagir pendant quinze minutes et l'on ajoute alors une émulsion monomère constituée par
10 330 g d'eau désionisée, 1,1 g d'éthanol sulfate de nonylphénoxy poly(éthylèneoxy)₃, par du sel d'ammonium, 55 g d'acrylate de butyle, 605 g de méthylméthacrylate et 440 g d'acide méthacrylique pendant une période de trois heures en maintenant la température à 83°C. Après
15 l'achèvement, la charge est maintenue à 83°C pendant une demi-heure, puis elle est refroidie à température ambiante. On la filtre pour enlever tout coagulum. La dispersion finale présente une teneur en matières sèches de 31,8 %, un pH d'environ 2 et un diamètre de particule de
20 0,45 micron.

Dans un équipement similaire et sous des conditions initiales similaires, on ajoute 157 g du produit ci-dessus à la charge du réacteur de 2400 g d'eau désionisée contenant 2,5 g de persulfate de sodium à 83°C. A
25 cette charge, on ajoute progressivement une solution de 27,5 g d'acrylate de butyle, de 302,5 g de méthylméthacrylate et 220 g d'acide méthacrylique pendant une durée de deux heures tout en maintenant la température à 83°C. A l'achèvement de l'alimentation, on agite la charge
30 réactionnelle à une température de 83°C pendant une demi-heure puis on procède au refroidissement et au filtrage. La teneur totale en matières sèches est de 18,4 % et la granulométrie est d'environ 1,0 micron, relativement monodispersée avec seulement quelques particules
35 d'un second petit mode.

b. Préparation des particules de polystyrène de grande granulométrie

Réacteur : récipient en verre de deux litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une enveloppe chauffante.

On charge 500 g d'eau désionisée dans l'enceinte et l'on chauffe jusqu'à 85°C avec agitation, sous atmosphère d'azote. Après égalisation de la température à 85°C, on ajoute 124 g de la dispersion de noyau provenant de la partie A de cet exemple. Préalablement on a préparé l'émulsion monomère suivante.

TABLEAU 21

15	Eau désionisée	100 g
	Alipal EP-110	2,0 g
	Styrène	297 g
	Allylméthacrylate	3,0 g
20	Peroxyde de benzoyle	3,0 g

On charge lentement l'émulsion monomère pendant une durée de cinq heures en maintenant la température à 85°C. Lorsque la réaction est achevée, on constate que la teneur en matières sèches est de 21,3 %. Les particules ont un diamètre d'environ 2 microns et comportent quatre à six lobes ou plus. Lorsque la dispersion est neutralisée (après dilution supplémentaire), on l'a examinée au microscope, les particules étaient alors sensiblement agrandies et leurs lobes allongés.

On a poursuivi la culture d'une portion de la dispersion ci-dessus comme suit.

En utilisant le même équipement, on charge 500 g d'eau désionisée et 281,7 g de la dispersion ci-dessus et l'on chauffe jusqu'à 85°C. On prépare une émulsion

monomère comme suit :

TABLEAU 22

5	Eau désionisée	110 g
	Alipal EP-110	1,6 g
	Styrène	240 g
	Peroxyde de benzoyle	2,4 g

10 Avec la dispersion eau-noyau à 85°C sous atmosphère d'azote, on alimente lentement l'émulsion monomère pendant une durée de deux heures et demie, tout en la maintenant sous agitation lente. A la fin de cette période, on a introduit environ 3/4 de l'émulsion monomère.

15 re. L'examen d'un échantillon a montré que le matériau de départ avait augmenté de dimensions avec croissance des lobes et que quelques rares particules nouvelles s'étaient formées avec pratiquement la totalité de la croissance se produisant sur le matériau de départ. L'alimentation en émulsion monomère est poursuivie pendant

20 une heure supplémentaire jusqu'à l'épuisement. Les particules ont continué d'augmenter en dimensions mais certains des lobes ont fusionné de sorte que la plupart des particules ne comportaient que deux ou trois lobes. La

25 teneur en matières sèches de l'échantillon final est de 24,5 %.

Exemple 9 - Particules comportant un noyau d'acrylate

a. Préparation du noyau avec de l'acide acrylique

30 Réacteur : récipient en verre de cinq litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une enveloppe chauffante.

35 On prépare l'émulsion monomère à partir des ingrédients suivants.

TABLEAU 23

Eau désionisée	242 g
Alipal CO-436	10,0 g
5 Acrylate de butyle	58,1 g
Acrylate de méthyle	984,7 g
Acide acétique	0,8 g
Vinylsulfonate de sodium (à 25 %)	11,6 g

10 On extrait soixante trois grammes de l'émulsion ci-dessus et on les met de côté en vue de leur utilisation en tant que charge initiale. On ajoute ensuite 116,2 g d'acide acrylique à l'émulsion monomère ci-dessus et on l'homogénéise.

15 On chauffe une charge de réacteur de 2250 g d'eau désionisée jusqu'à 80°C tout en agitant sous atmosphère d'azote. On ajoute l'émulsion monomère de charge initiale (63 g) dans le réacteur, suivie peu de temps après de l'addition de 0,6 g d'acide acétique, de
 20 40 ml d'une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0,1 %, de 0,2 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau. Dix minutes plus tard, on commence l'alimentation lente de l'émulsion monomère et simultanément les alimentations de 1,2 g de persulfate d'ammonium et de 1,7 g d'hydroperoxyde de t-
 25 butyle dans 45 ml d'eau et de 1,9 g de bisulfite de sodium dans 74 ml d'eau. Les débits sont ajustés de façon que l'alimentation monomère soit achevée en trois heures et les co-alimentations 15 minutes plus tard. On refroidit et on filtre la dispersion. On enlève seize g de
 30 gomme humide. La teneur en matières sèches de la dispersion est de 30 %, le pH est de 2,5 et le diamètre des particules déterminé par nanosizer est de 154 nanomètres.

b. Préparation des particules avec l'acide acrylique

35 Noyau fonctionnel

On utilise un réacteur en verre de deux litres

conçu pour la polymérisation en émulsion. On prépare une émulsion monomère avec les éléments suivants.

TABLEAU 24

5	Eau désionisée	140	g
	Alipal CO-436	5,0	g
	Acrylate de butyle	278	g
	Méthylméthacrylate	274,3	g
10	Acide acrylique	7,52	g

On charge 219,5 g d'eau désionisée dans le réacteur et l'on chauffe à 85°C sous azote. On ajoute 1,63 g de persulfate d'ammonium dans 4 g d'eau, opération suivie de l'addition de 29,4 g de la dispersion de noyau préparée dans la partie A de cet exemple. On commence l'alimentation lente de l'émulsion monomère et l'on ajuste le débit d'alimentation de façon à achever l'opération en 210 minutes. Après avoir ajouté environ 17 % de l'émulsion monomère, on ajoute 5 g supplémentaires d'Alipal CO-436 et une solution de 0,8 g d'eau ammoniacale à l'émulsion monomère et on agite jusqu'à homogénéisation. On maintient la température à une valeur située entre 80°C et 85°C. Lorsque l'alimentation est terminée, on laisse la dispersion refroidir lentement et tout en refroidissant, on ajoute un incrément de 0,1 g d'hydroperoxyde de t-butyle dans 3 g d'eau, suivi de 0,06 g de sulfoxyde-formaldéhyde de sodium dans 3 g d'eau. La teneur en matières sèches était de 59 %.

30 L'examen au microscope a montré qu'il s'agissait du produit de l'invention avec des lobes d'environ 0,55 micron.

c. Effet de la répartition de l'amorceur et de l'agent tensioactif sur la formation de particules

35 On répète le procédé de la partie B de cet exemple avec les modifications suivantes.

1. On ajoute seulement 0,58 g d'Alipal CO-436 à l'émulsion monomère initiale.
2. On ajoute 9,4 g d'Alipal CO-436 à l'émulsion monomère après avoir alimenté 17 % de celle-ci.
3. On n'ajoute initialement au réacteur que 0,47 g de persulfate d'ammonium.
4. On ajoute une solution de 1,1 g de persulfate d'ammonium dans 60 g d'eau simultanément avec la charge d'émulsion monomère.

La teneur en matières sèches de cette dispersion était de 59,4 %. Un examen au microscope a montré que la dispersion présentait principalement des particules d'aspect sphérique individuelles avec peut-être quelques doublets. Le diamètre des particules déterminé par Nanosizer était de 600 nanomètres. Le changement de la répartition de l'agent tensioactif a permis de réduire considérablement ou d'éliminer les particules ayant une formation de deux lobes au moins.

Exemple 10 - (Comparatif) -

En utilisant une faible quantité d'agents tensioactifs

On utilise le procédé de l'Exemple 3A-4 pour préparer des particules de noyau et de l'exemple 3B, sauf que l'on n'utilise que 3 g d'agent tensioactif Alipal CO-436 pour préparer les dispersions. Seulement 25 % des particules sont des doublets, le reste étant constitué par des particules sphériques.

Exemple 11 -

a. Polymère d'émulsion à petites particules

Réacteur : récipient en verre de cinq litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un orifice d'admission d'azote, d'un condenseur à reflux et d'une

enveloppe chauffante.

On charge l'enceinte avec 1350 g d'eau désionisée et l'on chauffe à 82°C tout en agitant sous azote. Une émulsion monomère est préparée comme suit :

5

TABLEAU 25

Eau désionisée	650	g
Alipal CO-436	3	g
10 Acrylate de butyle	704	g
Méthylméthacrylate	632	g
Acide acrylique	17,6	g

A une température d'eau dans le réacteur de 15 82°C, on ajoute dans le réacteur 241 g d'Alipal CO-436, 4,2 g de carbonate de sodium et 4,9 g de persulfate de sodium. La température de la charge de l'enceinte étant à 82°C, on commence l'alimentation en émulsion monomère à raison de 3 g/minute. Après vingt minutes, on augmente 20 le débit d'alimentation jusqu'à 6 g/minute et de nouveau pendant vingt minutes supplémentaires jusqu'à 12 g/minute. On maintient la température à 82°C et la réaction est achevée en trois heures. La teneur en matières solides est de 41 % et le diamètre des particules est estimé 25 à 42 nanomètres.

Exemple 12 - Particules pour adhésif

a. Dispersion de noyau

On a utilisé le procédé de l'exemple 1A mais en 30 ayant recours aux ingrédients énumérés ci-dessous pour préparer une dispersion polymère de noyau.

35

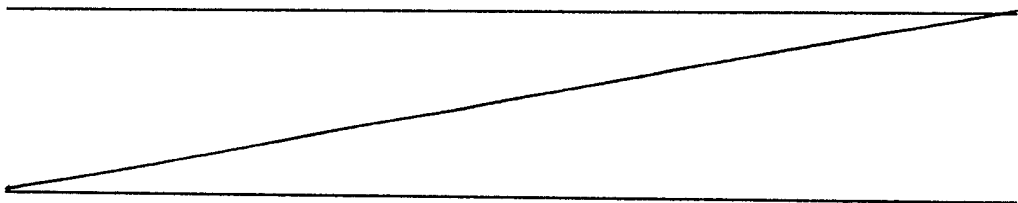


TABLEAU 26

	<u>Charge du réacteur</u>	
	Eau désionisée	2400 g
5	Siponate DS-4	11,2 g
	Persulfate de sodium	5,5 g
	<u>Emulsion monomère de charge initiale</u>	
	Eau désionisée	28 g
10	Siponate DS-4	3,9 g
	Acrylate de butyle	6,9 g
	Méthylméthacrylate	75,5 g
	Acide méthacrylique	0,9 g
15	<u>Emulsion monomère de l'alimentation</u>	
	Eau désionisée	406 g
	Siponate DS-4	16 g
	Acrylate de butyle	55,6 g
	Méthylméthacrylate	611 g
20	Acide méthacrylique	444,6 g
	1,3-butylène-diméthacrylate	33,3 g
	La teneur résultante en matières sèches était de 30,4 % et la granulométrie de 107 nanomètres.	
25	b. <u>Préparation des particules</u>	
	On a utilisé le procédé et les matériaux de l'Exemple 5B avec les modifications suivantes pour réaliser un polymère d'émulsion conforme à la présente invention.	
30	Modifications : 1. On a utilisé l'émulsion monomère suivante.	
	Eau désionisée	600 g
	Alipal CO-436	46 g
	Acrylate de butyle	1676,1 g
35	Méthylméthacrylate	65,3 g
	Acide acrylique	23,0 g

2. Pour le noyau central, on a utilisé 44 g de la dispersion de particules de 107 nanomètres provenant de la partie A de cet exemple.

5

La teneur en matières sèches finale étaient de 55,0% et les particules observées étaient pour la plupart des triplets. Le diamètre des particules a été estimé à 0,54 micron sur une base équivalente sphérique.

10 Ce produit, soit tel quel, soit dilué et neutralisé, est utile en tant qu'adhésif.

Exemple 13 -

a. Particules comportant 80 % de lobes de polystyrène

15 Réacteur : récipient en verre de cinq litres conçu pour la polymérisation en émulsion. On a préparé deux émulsions monomère constituées par les ingrédients suivants.

20

TABLEAU 27

Emulsion monomère A

	Eau désionisée	120 g
	Alipal CO-436	4,4 g
25	Acrylate de butyle	183 g
	Méthylméthacrylate	165,2 g
	Acide acrylique	4,6 g

Emulsion monomère B

30	Eau désionisée	540 g
	Alipal CO-436	23,8 g
	Styrène	1384 g

35 On chauffe une charge de 100 g d'eau désionisée à 82°C sous atmosphère d'azote. On ajoute à la charge, une charge d'amorceur initial de 20g d'une solution de

FeSO₄.7H₂O à 0,1 % et de 1,0 g de sulfoxylate-formaldé-
hyde de sodium dans 10 g d'eau, puis 42,8 g de la dis-
persion provenant de l'Exemple 3A-4. On commence l'addi-
tion de deux solutions d'amorceur (3,3 g de persulfate
5 d'ammonium dans 42 g d'eau et 2,3 g de bisulfite de so-
dium dans 42 g d'eau). Après dix minutes, on commence
l'alimentation de l'émulsion monomère A à un débit de
5 g/minute. Après trente minutes, on augmente le débit
d'alimentation jusqu'à 15 g/minute. On maintient la tem-
10 pérature à 82°C. Lorsque l'addition de la solution mono-
mère A est terminée, on commence l'alimentation de
l'émulsion monomère B à un débit de 5 g/minute. On in-
terrompt les solutions d'amorceur utilisées pour A et on
commence l'addition d'une autre solution d'amorceur, de
15 4,8 g de persulfate d'ammonium dans 84 ml d'eau désioni-
sée. Après dix minutes, on augmente le débit d'alimenta-
tion de l'émulsion monomère jusqu'à 15 g/minute et l'on
porte la température à 85°C. On poursuit l'addition de
cette émulsion monomère pendant 2 heures et 10 minutes
20 supplémentaires qui s'achève à ce moment. On poursuit
l'addition de l'amorceur pendant 20 minutes supplémen-
taires à 85°C. Après quoi, on laisse refroidir lentement
sous agitation.

25 La teneur en matières sèches est de 47,5 %.
Le diamètre des particules est d'environ 0,88 micron.
Géométrie des particules : > 95 % comportent quatre lo-
bes.

30 Exemple 14 - Particules de 0,50 micron

On a utilisé le procédé suivant de l'exemple 3B,
mais en ayant recours aux matériaux suivants pour prépa-
rer une dispersion de particules.

TABLEAU 28

	<u>Emulsion monomère</u>	
	Eau désionisée	523,6 g
5	Alipal CO-436	15,1 g
	Acide acrylique	23,3 g
	Acrylate de butyle	930 g
	Méthylméthacrylate	829 g
10	<u>Charge d'eau dans le réacteur</u>	572 g
	<u>Catalyseur initial</u>	
	Solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 1 % dans l' H_2O	20 g
15	Solution de sulfoxylate-formaldéhyde de sodium (à 5 %)	20 g
	<u>Catalyseur de co-alimentation</u>	
	Persulfate d'ammonium	10 g
	Eau pour les solutions	126 g
20	Bisulfite de sodium	6,8 g
	Eau pour les solutions	126 g
	Noyau provenant de l'Exemple 12A	47,5 g

On poursuit la polymérisation comme dans l'Exem-
 25 ple 3B avec un débit d'alimentation de l'émulsion mono-
 mère initiale de 5 g/minute. Après 30 minutes d'alimen-
 tation, on ajoute à l'émulsion monomère 7,5 g d'Alipal
 CO-436 dans 25 g d'eau et l'on mélange bien. Après quoi,
 on augmente le débit d'alimentation de l'émulsion mono-
 30 mère jusqu'à 10 g/minute et une heure plus tard, on le
 porte jusqu'à 15 g/minute. L'alimentation en monomère
 doit être achevée en 245 minutes.

Après le refroidissement et le filtrage, la te-
 neur en matières sèches est de 55,6 % et la granulomé-
 35 trie est de 0,50 micron en équivalent sphérique. Les
 particules sont pour environ 60 % des triplets et des

quadruplets avec environ 30 % de doublets, le reste étant constitué par des sphères.

5 Exemple 15 - Dispersions de particules sphériques à titre comparatif

On a préparé des dispersions de particules polymères sphériques à des fins de comparaison selon un procédé similaire à celui de l'Exemple 1B avec les modifications suivantes.

10

TABLEAU 29

	<u>Emulsion monomère</u>	
	Eau désionisée	600 g
15	Alipal CO-436	3,35 g
	Acrylate de butyle	1006,5 g
	Méthylméthacrylate	908,6 g
	Acide acrylique	25,7 g
20	<u>Charge d'eau dans le réacteur</u>	663 g
	<u>Catalyseur initial</u>	
	FeSO ₄ ·7H ₂ O (solution à 1 %)	1,5 g
	Persulfate d'ammonium	0,5 g
25	Bisulfite de sodium	0,5 g
	<u>Catalyseur de co-alimentation</u>	
	Persulfate d'ammonium/H ₂ O	5,5 g/100 g
	Bisulfite de sodium/H ₂ O	3,8 g/100 g

30

Pour mettre en oeuvre le procédé, on chauffe la charge d'eau du réacteur à 60°C, on y charge une semence polymère, opération suivie de l'addition du catalyseur initial et subséquemment de l'alimentation d'émulsion monomère et de la co-alimentation de catalyseur. On

35 maintient la température de réaction à 60°C.

On prépare trois dispersions de polymères avec trois charges de semences différentes. La semence utilisée est celle qui a été préparée dans l'Exemple 6A.

5

TABLEAU 30Dispersion finale

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10 Charge d'ensemencement	16,4	38,8	30,6
% de matières sèches	55,8	55,9	55,2
Diamètre des particules,			
microns	0,90	0,70	0,77
Viscosité, cps	70	60	60

15

Exemple 16 - Comparaison des dispersions de particules polymères sphériques et produites séquentiellement dans une peinture de 40 PVC, 38% VS

20 On a évalué différentes dispersions polymères dans la peinture décrite à l'exemple 4. Comme il ressort du tableau 33, la dispersion de l'invention fournit un indice de viscosité ICI de peinture plus élevé et une meilleure consistance de pellicule que ce n'est le cas

25 avec les dispersions sphériques classiques.

30

35

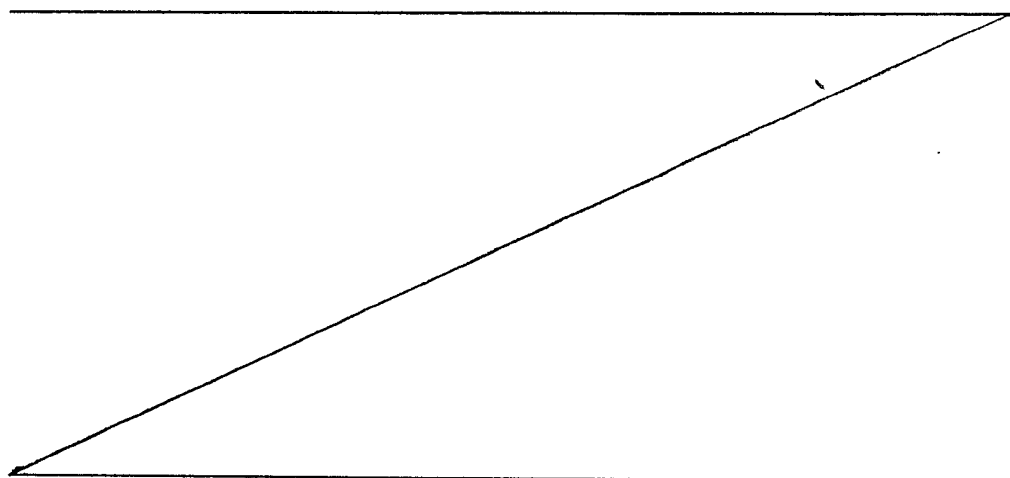


TABLEAU 31

		Indice de viscosité ICI de <u>la peinture</u>	Consistance de pellicu- <u>le ou film</u>
5	Polymère <u>Dispersion</u>		
	A. Dispersion sphérique provenant de l'Exemple		
10	15B, 0,70 micron (comparatif)	1,75	11,9
	B. Dispersion sphérique provenant de l'Exemple		
15	15A, 0,90 micron (comparatif)	1,80	13,2
	C. Produit de l'invention de l'Exemple 4, volume équivalent à une sphère de 0,75 micron	3,00	16,5

REVENDEICATIONS

1. Particules polymères produites séquentiellement comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes polymériques, caractérisées en ce que le
5 noyau polymérique présente une composition qui est différente et relativement incompatible avec la composition des lobes polymériques, et caractérisées en ce que le rapport pondéral entre la totalité des lobes et le noyau est au moins égale à 1.
- 10 2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le noyau est un polymère qui gonfle après neutralisation.
3. Particules selon la revendication 2, caractérisées en ce que le noyau est polymérisé à partir d'un
15 système monomère de noyau comprenant un monomère insaturé fonctionnel-acide carboxylique.
4. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que le noyau est polymérisé à partir d'un système monomère de noyau
20 comprenant des monomères non ioniques ou non-fonctionnels.
5. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que le rapport pondéral entre le noyau polymérique et la totalité
25 des lobes polymériques est de 1:1 jusqu'à pas plus de 1:500, de préférence de 1:1 à 1:200 et de façon plus préférée de 1:5 à 1:200.
6. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que le noyau
30 polymérique présente une température de transition vitreuse d'au moins 5°C, de façon plus préférée d'au moins 100°C.
7. Particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce que le noyau
35 est d'environ 0,05 à environ 1,5 micromètre.
8. Dispersion aqueuse de particules polymères

produites séquentiellement, comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes, caractérisée en ce que le noyau polymérique présente une composition qui est différente et relativement incompatible avec la composition des lobes, et caractérisée en ce que le rapport pondéral entre la totalité des lobes et le noyau est d'au moins égale à 1.

9. Dispersion aqueuse selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules polymères produites séquentiellement selon l'une quelconque des revendications 2 à 6.

10. Procédé pour la préparation de particules polymères produites séquentiellement comprenant un noyau polymérique portant au moins deux lobes polymériques, caractérisé en ce que le noyau polymérique présente une composition qui est différente et relativement incompatible avec la composition des lobes et caractérisé en ce que le rapport pondéral entre la totalité des lobes et le noyau est au moins égal à 1, le procédé comprenant les étapes consistant à polymériser un système monomère de lobes en présence de particules de noyau polymérique et d'un agent tensioactif, l'agent tensioactif étant présent en une quantité suffisante pour maintenir la structure de lobes pendant le procédé et inférieure à la quantité à partir de laquelle se forme un nombre excessif de nouvelles particules.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'au moins 10 %, de préférence au moins 20%, et de façon encore plus préférée au moins 30 % des matières sèches formées dans le procédé sont des particules comprenant un noyau portant au moins deux lobes.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la quantité d'agent tensioactif est de 0,1 % à 5 % en poids par rapport à la quantité totale de monomères.

13. Utilisation des particules polymères selon

l'une quelconque des revendications 1 à 6, de la dispersion aqueuse selon la revendication 7 ou 8 ou des particules formées selon le procédé de l'une quelconque des revendications 9 à 12 dans une composition de 5 liants, de revêtements ou d'adhésifs.