

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.12.92.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 17.06.94 Bulletin 94/24.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : Desbois Michel, Reeb Roland, Truchet Françoise et Richard Joël.

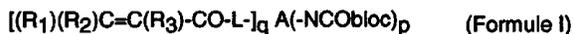
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Ricalens François Rhône-Poulenc Chimie Direction de la Propriété Industrielle.

⑤④ Monomère présentant au moins une fonction isocyanate et une insaturation son procédé de synthèse et (co)polymères en découlant.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un monomère présentant au moins une fonction isocyanate et une insaturation, un procédé de synthèse et les (co)polymères qui en sont issus.

Ce monomère est caractérisé par le fait qu'il répond à la formule suivante



- où les  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi:

- les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone;

- les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore);

- où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en  $\omega$ ,  $\omega'$ ) de 2 à 12 atomes de carbone,

- où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris cette valeur et 4) et n étant égal à p+q;

- où NCO<sub>bloc</sub> représente une fonction isocyanate protégée;

- où p est compris entre 1 et 6 de référence entre 1 et 2 (intervalle fermé);

- où q est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé).

Application à la synthèse organique.

FR 2 699 182 - A1



MONOMERE PRESENTANT AU MOINS UNE FONCTION ISOCYANATE ET  
UNE INSATURATION, SON PROCEDE DE SYNTHESE ET (CO)POLYMERES  
EN DECOULANT

5

La présente invention a pour objet un monomère présentant au moins une fonction isocyanate et une insaturation, un procédé de synthèse et les (co)polymères qui en sont issus.

10

Dans l'activité des peintures et des vernis, on utilise largement les diisocyanates notamment alcoylène diisocyanates (Tolonate) et leurs dérivés de type biuret ou leurs trimères.

Toutefois, deux problèmes restent à ce jour non résolus, à savoir :

15

- l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique et néfaste pour l'environnement ;
- la nécessité de mettre sur le marché des produits non volatils qui a conduit à alourdir les molécules et ce en oligomérisant les diisocyanates ; cette solution n'est pas satisfaisante car elle utilise une fonction élaborée, donc chère, pour résoudre le problème.

20

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette l'obtention d'un (co)polymère ou plutôt d'un pré(co)polymère qui, mis en dispersion dans l'eau, puisse être stable.

25

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère qui permette des formulations de ces produits (Tolonate) en phase aqueuse, en vue de répondre à l'évolution des techniques et des réglementations tendant à faire disparaître les solvants organiques.

30

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses présentant une concentration massique d'environ 40 %.

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses présentant une bonne stabilité (chimique et colloïdale) dans le temps.

35

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant une bonne adhésion sur les supports (tels que résistant au pelage normalisé sur revêtement quadrillé).

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des

couches de revêtement présentant une bonne résistance aux chocs (déformation rapide : tests ASTM et AFNOR), flexibilité suffisante pour pliage (mandrin conique) et emboutissage (test embouti Erichsen), dureté superficielle élevée (Persoz).

5 Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant de bonnes propriétés optiques (brillance).

10 Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère dont les (co)polymères permettent l'obtention d'émulsions aqueuses qui donnent des couches de revêtement présentant une bonne résistance aux solvants (cétone,...).

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un monomère qui répond à la formule suivante :



- où les  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

20 - les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles, les alcoxyles et les silyles ;

- les atomes d'halogènes non réactifs ( fluor, voire chlore) ;

- où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en  $\omega$ ,  $\omega'$ ) de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement de formule :



. où Y et Y', semblables ou différents, représentent :

. soit une liaison simple,

. soit un groupement choisi parmi les groupes suivants ;



30 avec  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_4$  représentant un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- les radicaux hydrocarbonées de 1 à 12 (avantageusement de 1 à 4) atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles et les silyles ;

35 - les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore) ;

. où L' représente une chaîne hydrocarbonée, notamment les alcoylènes, les arylènes, les aralcoylènes et les silylènes (chaîne qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les glymes); avantageusement un radical alcoylène de préférence peu ramifié de préférence avec les valences libres en  $\omega$ ,  $\omega'$ ;

5 . où z est égal à 0 ou de préférence à 1 ;

- où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris cette valeur et 4 et n étant égal à p+q ;

10

- où NCObloc représente une fonction isocyanate protégée ;

- où p est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé) ;

- où q est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé).

15 Les agents bloquants le plus couramment utilisés sont ceux cités par M. WICKS dans son article "blocked isocyanates".

Les chaînes et radicaux hydrocarbonées peuvent être interrompus par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les glymes. Ils peuvent également porter toute fonction non réactive dans les conditions de la synthèse et de la polymérisation.

20

Il convient de mentionner que le nombre total de carbones du dit monomère est avantageusement compris entre 10 et 100, préférentiellement compris entre 20 et 100, plus préférentiellement entre 25 et 75.

25

Le squelette A peut être constitué à partir d'une polyamine (y compris les anilines) lourde, par exemple présentant un nombre de carbone au moins égale à 6 avantageusement à 10, de préférence à 15 [que l'on transforme en isocyanate par action du phosgène de manière en soi connue].

30 Le squelette A peut également être celui des trimères et des biurets [cf. respectivement figure 1 (trimère) et figure 2 (biuret) ; dans le cas de ces figures, m varie de 3 à 12 et les squelettes figurés sont trivalents]. Dans ce cas, les valeurs de n, p et q sont des valeurs moyennes. Dans ce cas, Y et Y' sont avantageusement oxygène ; L' est un radical  $(-\text{CH}_2-)_z$  avec z compris entre 2 et 10 et m+z avantageusement compris entre 4 et 12.

35

Ce squelette A peut être avantageusement choisi parmi les Tolonate® trimère et biuret.

Les monomères selon la présente invention peuvent être réalisés aisément à partir des isocyanates correspondants en mettant en oeuvre la séquence d'étapes en elles-mêmes connues, suivante :

- 5 A) protection d'une portion (dans le rapport p/n) des fonctions isocyanates,  
 B) réaction du reste des isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule  $(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-L-H$ .

ou en inversant "mutatis mutandis", les deux étapes :

- 10 A') réaction d'une portion ( dans le rapport q/n) des fonctions isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule  $(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-L-H$   
 B') protection du reste des fonctions isocyanates.

Ou bien, enfin, en réalisant une "préparante", c'est à dire un mélange des deux réactifs dans le rapport (p/q) que l'on fait réagir avec le dérivé comportant plusieurs fonction isocyanate.

- 15 La maîtrise du respect de ladite portion est obtenue par le simple respect de la stoechiométrie.

[Progress in Organic Coatings (1975), vol. 3, p. 73]-Leur température de déblocage sont avantageusement supérieure à 90°C.

- 20 Les monomères (seuls ou sous forme de mélange) selon la présente invention se sont révélés particulièrement facilement polymérisables avec les mono- ou oligo-mères acrylique ou vinylique.

Les groupes protecteurs sont choisis parmi ceux qui, dans les conditions de la polymérisation et pendant sa durée, ne libèrent qu'au plus 10%, avantageusement qu'au plus 5%, de préférence qu'au plus 1%.

- 25 Il est notamment possible de réaliser des latex acrylovinyliques qui présentent la possibilité de formulations en phase aqueuse, sans solvant organique et avec une rhéologie des formulations obtenues qui autorise une mise en oeuvre aisée.

- 30 Ces latex-Tolonate® (notamment de type HDB et HDT) confèrent notamment des caractéristiques optiques (absence de jaunissement), mécaniques (résistance au choc, dureté superficielle, flexibilité pour pliage et emboutissage) et d'adhérence élevées à des peintures et vernis haut de gamme formulés.

- 35 Ainsi la présente invention vise aussi des (co)polymères. Ils sont issus de la copolymérisation des monomères de formule 1 avec des (co)monomères choisis parmi les vinyliques et les acryliques.

Les particules de latex contenant lesdites fonctions isocyanates sont classiquement constituées de polymères obtenus par polymérisation de

monomères insaturés éthyléniquement. Il s'agit d'un homopolymère ou copolymère contenant des motifs dérivés de monomères vinylaromatiques, éthyléniques, d'acides ou d'esters alcanoïques ou éthyléniques, éventuellement fonctionnalisés.

5 Ce type de polymère peuvent être facilement obtenu à partir de (co)monomères accessible à tout homme de l'art et on se contentera de citer quelques (co)monomères ci-après, à titre non limitatif de l'invention. Il peut s'agir de :

- 10 - monomères éthyléniques de type isoprène, 1,3-butadiène, chlorure de vinylidène, acrylonitrile,
- monomères vinylaromatiques comme le styrène, le bromostyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'éthylstyrène, le vinyltoluène, le chlorostyrène ou le vinylnaphtalène,
- 15 - acides, esters ou anhydrides alcanoïques comme les acides acrylique, méthacrylique, acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle possède 3 à 10 atomes de carbone, hydroxyacrylates, les esters d'acides éthyléniques à 4 ou 5 atomes de carbone.

20 Parmi les polymères pouvant constituer lesdites particules, on peut citer les homopolymères ou les copolymères contenant des motifs dérivés des monomères vinyliques, acryliques, vinylaromatiques, d'esters vinyliques, d'alkylesters d'acides  $\alpha$  et  $\beta$  insaturés, d'esters d'acides carboxyliques insaturés, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène et/ou de diènes.

25 A titre illustratif (ou plus précisément de paradigme), on peut plus particulièrement mentionner les (co)monomères suivants :

- le styrène et ses dérivés (vinyltoluène, éthylvinylbenzène) ;
- les esters, hydroxyesters et amides de l'acide (méth)-acrylique tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, (méth)-acrylamide ;
- 30 - les esters vinyliques (acétate de vinyle, propionate de vinyle) ;
- les chlorures de vinyle et vinylidène ;
- les vinyropyridines (2-vinyropyridine, 4-vinyropyridine, 2-méthyl 5-vinyropyridine) ;
- les dis (éthyl) amino-alkyl (méth)-acrylates ;
- 35 - les dis (éthyl) amino-alkyl (méth)-acrylamides... ;
- l'allylamine ;
- l'éthylène imine ;
- le (méth)-acrylonitrile ;

- le N-vinylimidazole ;
  - les dialkylaminométhyl-styrènes ;
  - la vinylpyrrolidone ;
  - le divinylbenzène et ses dérivés ;
  - 5 - les diènes conjugués (butadiène...) ;
  - les dérivés polyallyliques (tétraallyléthylène...) ;
  - les (méth) acrylates de polyols (diméthracrylate d'éthylène glycol...) ;
  - le méthylène-bis (acrylamide) ;
  - l'acide-bis (acrylamido) acétique.
- 10 A titre de monomères vinyliques et acryliques convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer ceux dérivant du styrène, de l'acide acrylique, d'ester acryliques, l'acide méthacrylique, le maléate de monobenzyle, la 2-vinylpyridine, le méthylsulfonate de styrène, le chlorométhylstyrène, l'hydroxypropylméthacrylate, l'hydroxybutylacrylate, l'hydroxyéthylacrylate,
- 15 l'acrylonitrile et/ou l'acroléine.

Ces monomères sont utilisés seuls ou en mélange entre eux en toute proportion, ou encore en mélange avec un autre monomère copolymérisable choisi parmi ceux précités.

20 Les particules de polymères peuvent être obtenues par la mise en oeuvre d'une quelconque technique de polymérisation comme la polymérisation en émulsion classique, en microémulsion ou le cas échéant, par polymérisation en milieu organique. Ces techniques familières à l'homme de l'art ne seront pas rappelées ici.

25 Les particules, constituant le latex porteur de fonction(s) isocyanate(s) selon l'invention, sont hydrophobes et possèdent de préférence une taille généralement comprise entre 0,01 micron et 20 microns et de préférence inférieure à 5 microns. Elles sont calibrées, monodispersées et présentes dans le latex à raison d'une quantité variant entre 0,2 à 65 % en poids du poids total du latex.

30 La présente invention se rapporte également à un procédé de préparation de latex porteurs de fonction(s) isocyanate(s) selon les techniques suivantes :

- l'introduction, en cours de polymérisation du ou des monomères(s) constituant les particules du latex, d'un monomère selon l'invention en suspension dans une fraction du ou d'un des monomères et
- 35 - surpolymérisation (dans le sens d'une épipolymérisation) qui consiste en une synthèse du type parfois désignée sous le terme anglo-saxon "core-shell" : une semence de latex est surpolymérisée par le(s) (co)monomère(s) en présence d'initiateur et d'un tensio-actif. Le monomère selon l'invention,

en suspension dans une fraction de (co)monomère(s), est introduit en fin de polymérisation de façon à obtenir des billes de latex, d'une granulométrie précise et resserrée dans lesquelles le monomère selon l'invention est greffé à une distance plus ou moins grande du coeur des particules.

5

En général, la température de polymérisation est comprise entre 30 et 90°C, avantageusement entre 40 et 80°C. En général, la durée est comprise entre 1 et 10, avantageusement entre 4 et 8 heures.

Après polymérisation, le latex est traité par distillation, éventuellement sous vide, afin d'en éliminer toute trace de monomères résiduels, puis purifié.

Avantageusement, le polymère constituant le latex contient de 1 à 50 % en poids, avantageusement 1 à 20 % en poids, du monomère selon l'invention.

La présente invention a également pour objet des compositions utiles pour peintures comportant en émulsions dans l'eau au moins un (co)polymère selon l'invention.

Selon un mode de réalisation de l'invention la composition comporte en outre un catalyseur de déblocage des fonctions isocyanates.(cf. Journal of Applied Polymer Science "Catalysis of the Isocyanate - Hydroxyl Reaction" vol. IV, issue N° 11, p. 207, (1960), J. W. BRITAIN).

Ces catalyseurs sont en eux-même connus et sont avantageusement choisis parmi ceux qui induisent une température de libération des fonctions isocyanates au plus égale à la température usuelle des opérations ultimes de prise du vernis ou de la peinture ou d'équivalents.

La température de libération induite par les catalyseurs est avantageusement au moins égale à 100°C environ.

La composition des peintures peuvent comprendre aussi une base colorée, constituée d'un pigment et d'oxyde de titane.

La taille des particules de l'émulsion est avantageusement comprise entre 0,01 µm et 20 µm, de préférence entre 0,05 µm et 10 µm.

La concentration massique de copolymère dans l'eau est avantageusement comprise entre 20 % et 45 %.

Avantageusement, la phase aqueuse contient des oligomères solubles de type polyol, ou condensat polyol-(poly)amine ou polyester-polyol en quantité suffisante pour permettre la polycondensation finale.

Ce sont les polyols utilisés usuellement lors des condensations avec les isocyanates courants.

La stabilité au stockage des dispersions ainsi obtenues est bonne.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

### EXEMPLE 1

5 Préparation d'un monomère acrylique fonctionnalisé avec un Tolonate HDT bloqué méthyléthylcétoxime (MEKO) et condensé avec l'hydroxyéthylacrylate (HEA).

On met en oeuvre les matières premières suivantes :

10

Tolonate HDT (NCO 0,52 équivalent)	100 g
MEKO 0,346 mol (M=87)	30,2 g
HEA 0,174 mol (M=116)	20,2 g
Acrylate de butyle (solvant)	100,2 g

15

Le matériel utilisé est le suivant :

- . Réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote double enveloppe
- . Agitateur à encre (300tr/min)
- . Réfrigérant
- 20 . Ampoule de coulée

On suit le mode opératoire défini ci-après :

25 Dans le réacteur, surmonté du réfrigérant, on introduit le Tolonate HDT (trimère de l'hexaméthylène diisocyanate). Le milieu est chauffé à 60-70°C et la méthyléthylcétoxime (MEKO) est introduite par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée de sorte que la température ne dépasse pas 80-90°C.

Après la fin de l'addition, la température du milieu est maintenue durant 1 heure environ à  $80 \pm 5$  °C.

30 A l'issue de cette période, on ajoute goutte à goutte l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) et la température du milieu est maintenue à 80-90°C.

En fin d'addition, le milieu est maintenu à  $80 \pm 5$  °C durant une heure.

En fin de réaction, l'indice NCO du milieu est de 0,00 groupes NCO/100 g.

Le milieu est refroidi alors à 60-65°C et coulé sur l'acrylate de butyle.

35 On obtient ainsi une solution de monomère acrylique fonctionnalisé par le Tolonate HDT bloqué dans l'acrylate de butyle dont l'extrait sec est de 60%.

Le NCO libre potentiel de la solution résultante est de 0,207 NCO/100 g de solution ou 8,7 %.

**EXEMPLE 2**

5 Dans l'exemple suivant, on prépare un tolonate HDT bloqué méthyl éthyl cétoxime (MEKO) et hydroxyéthylacrylate (HEA).

On met en oeuvre les matières premières suivantes :

	Tolonate HDT (Concentration en NCO = 0,52 équivalent)	100 g
10	MEKO 0,346 mol (M=87)	30,2 g
	HEA 0,174 mol (M=116)	20,2 g
	Acrylate de butyle (solvant)	100,2 g

Le matériel utilisé est le suivant :

15

- . Réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote double enveloppe
- . Agitateur à encre (300tr/min)
- ; Réfrigérant
- . Ampoule de coulée

20

On suit le mode opératoire défini ci-après :

Dans un becher on introduit la méthyléthylcétoxime (MEKO) et l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) (préparante).

25

Dans le réacteur, surmonté du réfrigérant, on introduit le tolonate HDT. Le milieu est chauffé à 60-70°C, la préparante est introduite par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée de sorte que la température ne dépasse pas 80-90°C.

En fin d'addition, la température du milieu est maintenue une heure environ à 80 ± 5°C.

30

En fin de réaction, l'indice NCO du milieu est de 0,00 groupes NCO/100 g.

Le milieu est refroidi alors à 60-65°C et coulé sur l'acrylate de butyle.

On obtient ainsi une solution de Tolonate HDT bloqué dans l'acrylate de butyle.

35

**EXEMPLE 3**

Copolymérisation en émulsion avec des monomères acryliques et vinyliques, du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant

l'exemple 1 par condensation dans l'acrylate de butyle (ABu), de l'hydroxyéthylacrylate avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime.

- 5 Dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit :
- 100 parties d'eau désionisée,
  - 48 parties de styrène,
  - 48 parties du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1,
- 10 préalablement dilué avec de l'ABu pour contenir 20 % en poids de AEHDB,
- 2,4 parties d'acide acrylique,
  - 0,7 partie de lauryl sulfate de sodium,
  - 0,9 partie de persulfate d'ammonium.
- 15 On chauffe le mélange réactionnel à 75°C sous agitation, et maintient cette température pendant la durée de réaction, soit 9 heures. Le taux de conversion est alors de 98 %. Le latex obtenu contient une fraction massique de particules (extrait sec) de 49 %. Les particules présentent un diamètre de 0,120 micron, et
- 20 une composition sensiblement équivalente à celle des produits (comonomères, initiateur, émulsifiants) mis en oeuvre.

#### EXEMPLE 4

- 25 Copolymérisation en émulsion du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant l'exemple 1 (condensation dans l'ABu (acrylate de butyle), de l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime), dans une semence constituée d'un latex de copolymère acrylovinylique.
- 30
1. Préparation de la semence :
- Dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur, on introduit :
- 100 parties d'eau désionisée,
- 35
- 32 parties de styrène,
  - 1 partie de divinylbenzène,
  - 55 parties d'ABu,
  - 7 parties de monométhacrylate d'éthylèneglycol,

- 2,6 parties d'acide acrylique,
- 1,6 parties de dodécylsulfonate de sodium,
- 0,8 partie de persulfate d'ammonium.

5            On chauffe le mélange réactionnel à 80°C sous agitation, et maintient cette température pendant la durée de réaction, soit 10 heures. Le taux de conversion est alors de 99 %. Le latex obtenu contient une fraction massique de particules (extrait sec) de 49,5 %. Les particules présentent un diamètre d'environ 0,070 micron et une composition sensiblement équivalente à celle des produits  
10 (comonomères, initiateur, émulsifiants) mis en oeuvre. Ce latex va être utilisé comme semence pour polymériser le monomère AEHDB.

## 2. Copolymérisation de l'AEHBD dans la semence préparée :

15            On introduit dans un autoclave de 25 litres en acier inoxydable, muni d'un agitateur :

- 15 litres du latex semence (extrait sec massique = 49,5 %),
- 400 g du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1, qui contient 60 % en poids de AEHDB,
- 100 g de styrène,
- 20            - 5 grammes de potasse.

              On porte la température du milieu réactionnel à 75°C et on introduit dans l'autoclave 10 grammes de persulfate de potassium dissous dans 1,5 l d'eau désionisée. On maintient cette température pendant 5 heures, puis on porte la  
25 température à 85°C et on la maintient pendant 3 heures. On refroidit alors à la température ambiante. On obtient ainsi un latex stable fonctionnalisé avec les groupements isocyanates bloqués, dont l'extrait sec massique est de 46,5 % et dont la taille est 0,072 micron.

30

### EXEMPLE 5

              Dispersion aqueuse stable, contenant un latex fonctionnalisé avec des fonctions isocyanates bloquées et un condensat hydrosoluble de polyol-polyamine.  
35

              Dans un récipient muni d'une agitation, on introduit 1 l du latex fonctionnalisé préparé selon l'exemple 3, dans lequel on ajoute ensuite le produit

de réaction de 240 g de polycaprolactoneglycol, de 48,75 g de propane sultone, et 13,05 g d'hexaméthylènediamine, avec 10 g d'acide sulfosuccinique comme émulsifiant. On obtient ainsi une dispersion aqueuse qui présente une bonne stabilité sur une période supérieure à 6 mois.

5 Par déshydratation sur un support métallique ou plastique (PVC), et séchage pendant 5 heures à 130°C, la dispersion forme un film de polymère continu et réticulé.

## 10 EXEMPLE 6

Copolymérisation en microsuspension du monomère fonctionnel (dénommé AEHDB), obtenu suivant l'exemple 1 (condensation dans l'ABu, du HEA avec le trimère HDT partiellement bloqué avec la méthyléthylcétoxime).

15

Dans un premier récipient muni d'une agitation, une phase organique est préparée par mélange des constituants suivants :

- 55 parties de styrène,
- 3,5 parties de peroxyde de lauroyle,
- 20 - 41,5 parties du mélange AEHDB/ABu préparé dans l'exemple 1, préalablement dilué avec l'ABu pour contenir 30 % en poids de AEHDB.

Dans un second récipient muni d'une agitation, est également préparée une  
25 phase aqueuse par dissolution dans 12 l d'eau déminéralisée, de 60 g laurylsulfate de sodium et de 60 g de nonylphénol éthoxylé (30 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule).

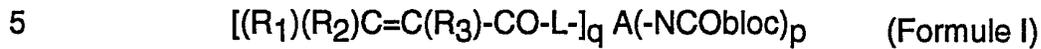
5 kg de la phase précédemment préparée sont alors ajoutés et dispersés dans la phase aqueuse. Le mélange obtenu est homogénéisé à température  
30 ambiante, de façon à obtenir des gouttelettes de phase organique dispersée dans l'eau de taille 0,6 micron.

Le mélange est introduit dans un réacteur de 25 l en acier inoxydable, muni d'un agitateur, où il est polymérisé à 70°C. Après 12 heures, le milieu réactionnel est refroidi et le monomère résiduel est éliminé par entraînement à la vapeur.

35 On obtient ainsi 4,9 kg d'un latex stable fonctionnalisé par des groupements isocyanates bloqués, dont l'extrait sec est 28,8 % et le diamètre moyen des particules de 0,8 micron.

REVENDEICATIONS

1. Monomère caractérisé par le fait qu'il répond à la formule suivante



- où les  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  semblables ou différents représentent un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- 10 - les chaînes hydrocarbonées de 1 à 12 atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles, les alcoyles et les silyles ;  
- les atomes d'halogènes non réactifs ( fluor, voire chlore) ;

- où les L, semblables ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (avantageusement en  $\omega$ ,  $\omega'$ ) de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement de formule :



. où Y et Y', semblables ou différents, représentent :

- . soit une liaison simple,  
. soit un groupement choisi parmi les groupes suivants ;

20 
$$-(R_5)C(R_6)- ; -NR_4- ; -O- \text{ ou } -S- ;$$
  
avec  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_4$  représentant un hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 (avantageusement de 1 à 4) atomes de carbone notamment les alcoyles, les aryles, les aralcoyles et les silyles ;

25 - les atomes d'halogènes non réactifs (fluor, voire chlore) ;

. où L' représente une chaîne hydrocarbonée, notamment les alcoylènes, les arylènes, les aralcoylènes et les silylènes (chaîne qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes, de préférence légers, soufre ou avantageusement oxygène, chaque atome de chalcogène étant de préférence séparé par au moins deux atomes de carbones comme dans les glymes); avantageusement un radical alcoylène de préférence peu ramifié de préférence avec les valences libres en  $\omega$ ,  $\omega'$ ;  
30 . où z est égal à 0 ou de préférence à 1 ;

- où A représente un squelette organique présentant n valences libres, n étant compris entre 2 et 7 (intervalle fermé) avantageusement entre 2 (non compris cette valeur et 4 et n étant égal à p+q ;
  - où NCObloc représente une fonction isocyanate protégée ;
- 5
- où p est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé) ;
  - où q est compris entre 1 et 6 de préférence entre 1 et 2 (intervalle fermé).
2. Monomère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le nombre total de carbones du dit monomère est avantageusement compris entre 10 et
- 10 100, préférentiellement compris entre 20 et 100, plus préférentiellement entre 25 et 75.
3. (Co)polymères caractérisés par le fait qu'ils peuvent être obtenus par copolymérisation des monomères de formule 1 avec des (co)monomères choisis
- 15 parmi les vinyliques et les acryliques.
4. (Co)polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que les dits (co)monomères sont choisis parmi :
- le styrène et ses dérivés (vinyltoluène, éthylvinylbenzène) ;
- 20
- les esters, hydroxyesters et amides de l'acide (méth)-acrylique tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, (méth)-acrylamide ;
  - les esters vinyliques (acétate de vinyle, propionate de vinyle) ;
  - les chlorures de vinyle et vinylidène ;
  - les vinylpyridines (2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-méthyl 5-vinyl-pyridine) ;
- 25
- les dis (éthyl) amino-alkyl (méth)-acrylates ;
  - les dis (éthyl) amino-alkyl (méth)-acrylamides ;
  - l'allylamine ;
  - l'éthylène imine ;
  - le (méth)-acrylonitrile ;
- 30
- le N-vinylimidazole ;
  - les dialkylaminométhyl-styrènes ;
  - la vinylpyrrolidone ;
  - le divinylbenzène et ses dérivés ;
  - les diènes conjugués (butadiène...) ;
- 35
- les dérivés polyallyliques (tétraallyléthylène...) ;
  - les (méth) acrylates de polyols (diméthracrylate d'éthylène glycol...) ;
  - le méthylène-bis (acrylamide) ;
  - l'acide-bis (acrylamido) acétique

5. Composition caractérisée par le fait qu'elle comporte en émulsion dans l'eau au moins un (co)polymère selon l'invention.

5

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la composition comporte en outre un catalyseur de déblocage des fonctions isocyanates.

10

7. Composition selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait qu'elle contient des oligomères solubles de type polyol, ou condensat polyol-(poly)amine ou polyester-polyol en quantité suffisante pour permettre la polycondensation finale.

15

8. Procédé de préparation de polymère selon la revendication 3 caractérisé par le fait que l'on introduit, en cours de polymérisation du ou des (co)monomères(s) constituant les particules dudit polymère, d'au moins un des monomères selon la revendication 1, en suspension dans une fraction du ou d'un des monomères

20

9. Procédé de synthèse d'un monomère selon la revendication 1, à partir d'isocyanate correspondant, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes, en elles-mêmes connues, suivantes :

25

- A) protection d'une portion (dans le rapport p/n) des fonctions isocyanates,
- B) réaction du reste des isocyanates avec un réactif dit "à H mobile" de formule  $(R_1)(R_2)C=C(R_3)-CO-L-H$ .

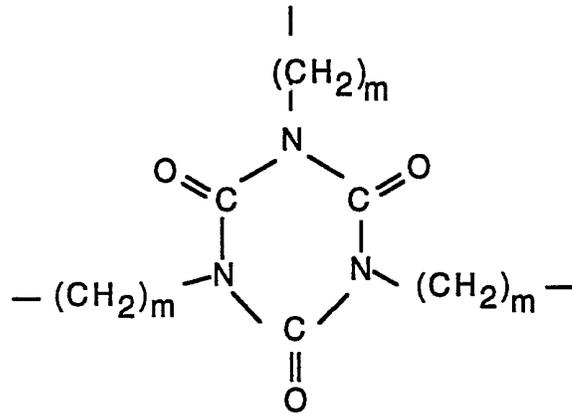


FIGURE 1

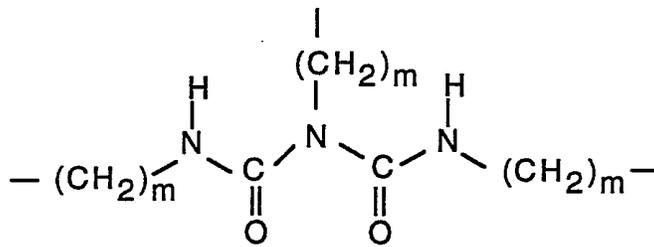


FIGURE 2

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9215117

FA 480216

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 816 597 (W.H.SNYDER ET AL.) * revendications 1-6 * * colonne 3, ligne 62 - colonne 4, ligne 52 * * colonne 5, ligne 5 - ligne 19 * * exemple 2 * ---	1-4
X	EP-A-0 126 359 (BAYER) * revendications 1-5 * * page 7, ligne 6 - ligne 15 * * page 10, ligne 6 - ligne 24 * * page 11, ligne 26 - page 13, ligne 12 * * page 18, ligne 3 - ligne 7 * ---	1-5
A	GB-A-1 487 766 (THE B.F.GOODRICH CO.) * revendications 1-8,12 * * page 9, ligne 3 - ligne 36 * ---	1
A	DE-A-3 501 493 (BAYER) * revendication 1 * * page 5, ligne 22 - page 6, ligne 21 * * page 11, ligne 28 - page 12, ligne 27 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08F C08G C07C C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
17 AOUT 1993		VAN PUymbROECK M. A.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)