

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 juin 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/071699 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 293/00 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; Arkema France, 420 rue
d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/067035

(22) Date de dépôt international :
8 décembre 2008 (08.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(30) Données relatives à la priorité :
0759649 7 décembre 2007 (07.12.2007) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue Estienne d'Orves,
F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAGNET,
Stéphanie [FR/FR]; Maison Cabet, F-64370 Morlanne
(FR). ROUSSEL, Thomas [FR/FR]; 73 avenue des Lilas,
F-64000 Pau (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A FILM OR A COATING ON A SUBSTRATE WITH AN AQUEOUS
DISPERSION OF POLYMER PARTICLES AND THE RESULTING FILMS AND COATINGS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN FILM OU D'UN REVÊTEMENT SUR UN SUBSTRAT AVEC UNE DISPER-
SION AQUEUSE DE PARTICULES DE POLYMERES ET FILMS ET REVÊTEMENTS AINSI OBTENUS

(57) Abstract: Process for the preparation of a film or a coating on a solid substrate, comprising at least one step of applying to the
substrate an aqueous dispersion of polymer particles, composed of a mixture, on the one hand, of one or more block copolymers and,
on the other hand, of one or more random copolymers and/or homopolymers; or of a coating composition containing said aqueous
dispersion. Said coating composition is, in particular, a paint; a composition for the coating of textiles, of leather or of non-woven
fabrics; a composition for the coating of paper; an adhesive composition. Film or coating capable of being obtained by this process.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un film ou d'un revêtement sur un substrat solide, comprenant au moins une étape
d'application sur le substrat, d'une dispersion aqueuse de particules de polymères, constituée d'un mélange d'une part d'un ou
de plusieurs copolymères à blocs et d'autre part d'un ou de plusieurs homopolymères et/ou copolymères statistiques; ou d'une
composition de revêtement contenant ladite dispersion aqueuse. Ladite composition de revêtement est notamment une peinture;
une composition pour le revêtement des textiles, du cuir, ou des non tissés; une composition pour le revêtement du papier; une
composition adhésive. Film ou revêtement susceptible d'être obtenu par ce procédé.

WO 2009/071699 A2

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN FILM OU D'UN REVÊTEMENT SUR
UN SUBSTRAT AVEC UNE DISPERSION AQUEUSE DE PARTICULES
DE POLYMERES ET FILMS ET REVÊTEMENTS AINSI OBTENUS.**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de
préparation d'un film ou d'un revêtement sur un
substrat dans lequel on applique sur ce substrat une
10 dispersion aqueuse de particules de polymères ou une
composition de revêtement contenant ladite dispersion.
Plus précisément, cette dispersion est préparée
directement par un procédé de polymérisation
radicalaire en dispersion en plusieurs étapes.

15 L'invention concerne aussi un film ou
revêtement susceptible d'être obtenu par ce procédé.

L'invention concerne enfin l'utilisation de
ladite dispersion dans des peintures ; des
compositions, formulations pour le revêtement des
20 textiles, du cuir, des non tissés ; des compositions,
formulations, d'adhésifs ; des compositions pour le
revêtement du papier.

Le domaine technique de l'invention peut
être défini comme celui des dispersions aqueuses de
25 polymères ou résines synthétiques et plus
particulièrement comme celui des émulsions aqueuses de
polymères.

Les dispersions et notamment émulsions
aqueuses de polymères peuvent être définies comme des
30 systèmes fluides qui contiennent des particules de
polymères réparties sous la forme d'une phase dispersée

dans un milieu de dispersion aqueux formant une phase continue aqueuse.

La taille, généralement définie par leur diamètre, des particules de polymères, est généralement de 0,01 à 5 micromètres, de préférence de 0,02 à 1 micromètre.

Les dispersions, émulsions aqueuses de polymères ont la propriété de former lors de l'évaporation du milieu de dispersion aqueux des films transparents de polymère et c'est la raison pour laquelle ces dispersions et émulsions sont largement utilisées comme liants par exemple dans des compositions de revêtement.

Cependant, au contraire des solutions de polymères, le type de polymère dispersé et la température à laquelle la formation d'un film a lieu déterminent si une émulsion aqueuse de polymère forme après évaporation de l'eau un film transparent cohérent ou bien une couche opaque, cassante.

La température la plus basse à laquelle un film transparent sans fissure se forme est définie comme étant la Température Minimale de Filmification (TMF ou « Minimal Filmification Temperature », « MFT » en anglais) de ladite dispersion, émulsion.

Un film ne se forme pas en dessous de la TMF.

Il est connu de l'homme du métier que le caractère filmogène d'une dispersion aqueuse, de polymère, résine synthétique, ainsi que les propriétés de dureté et de collant du film ou du revêtement obtenu à partir de cette dispersion peuvent être ajustés en

jouant sur la nature des monomères constituant la dispersion aqueuse ainsi que sur les rapports massiques entre les différents monomères.

Ainsi est-il connu que les émulsions aqueuses de polymères qui contiennent essentiellement des monomères polymérisés dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse (T_v ou T_g en anglais) « basses » c'est-à-dire généralement inférieures à la température ambiante (à savoir généralement 20 à 25°C, par exemple 22, 23°C) peuvent former des films de polymère à des températures basses. En d'autres termes, ces émulsions ont une TMF voisine de la T_v du polymère.

Cependant, un inconvénient des films obtenus à partir de telles émulsions est qu'ils sont trop mous et trop collants pour de nombreuses applications.

En particulier, les revêtements, films obtenus à partir de ces dispersions, émulsions ont généralement une faible température de « blocking » (TB).

La température de « blocking » qui caractérise le collant du film est généralement définie comme la température à partir de laquelle deux parties d'un même film adhèrent l'une sur l'autre lorsqu'elles sont mises en contact l'une avec l'autre à une pression de contact prédéterminée pendant une certaine durée.

Au dessus de la température de « blocking », les films adhèrent les uns aux autres et ne peuvent plus être séparés sans qu'ils soient détériorés.

Par exemple, des monomères acryliques qui possèdent une température de transition vitreuse (T_v) inférieure à la température ambiante, apportent des propriétés de filmabilité à basse température et de flexibilité, aux films obtenus. Cependant, ces films
5 présentent un caractère adhésif, collant, très marqué au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de monomères acryliques dans la composition.

Il est également connu que les émulsions aqueuses de polymères qui contiennent essentiellement des monomères polymérisés dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse (T_v ou T_g en anglais) « hautes » c'est-à-dire généralement supérieures à 50°C , ont des températures
10 de « blocking » élevées, c'est-à-dire généralement supérieures à 50°C .

Ainsi des monomères méthacryliques tels que le méthacrylate de méthyle, ou des monomères styréniques tels que le styrène dont la température de transition vitreuse (T_v) est supérieure à 50°C
20 confèrent au film obtenu à partir de la dispersion aqueuse des propriétés de dureté et de résistance au « blocking ».

L'inconvénient de ces dispersions, émulsions, qui possèdent des températures de « blocking » élevées est qu'elles ont aussi des T_{MF}
25 élevées.

En déclinant les différentes compositions massiques des monomères « mous » (dont la T_v < Température ambiante est de préférence inférieure ou
30 égale à 10°C) tels que les monomères acryliques et des

monomères « durs » (dont la T_v est supérieure ou égale à 50°C) tels que les monomères méthacryliques ou styréniques qui entrent dans la composition de la dispersion, émulsion aqueuse de polymère, résine synthétique, il est cependant possible d'obtenir des films à partir de ces dispersions, émulsions, dont les propriétés peuvent aller de films présentant un fort caractère adhésif (collant) à des films rigides.

Il est bien évident que les dispersions aqueuses de polymères, résines synthétiques, doivent présenter un caractère filmogène prononcé. Pour cela, il est nécessaire d'élaborer des dispersions aqueuses dont la température minimale de filmification (TMF), telle que définie plus haut, est faible. Cependant, dans tous les cas et pour toutes les dispersions décrites plus haut, la température de « blocking » caractérisant le collant du film est, de fait, seulement légèrement supérieure à la température minimale de filmification (TMF) ce qui est très gênant dans la plupart des applications de ces dispersions.

L'art antérieur décrit trois méthodes possibles qui permettent d'adapter la température minimale de filmification ainsi que la température de « blocking » d'une dispersion aqueuse pour une application visée :

- La première méthode consiste à additionner des agents plastifiants (ou agents de coalescence) à des dispersions aqueuses de polymères durs ;
- La deuxième méthode propose de copolymériser des monomères « mous » (T_v inférieure ou

égale à 10°C) et des monomères « durs » (T_v supérieure ou égale à 50°C) ;

- Enfin, la troisième méthode consiste à mélanger des dispersions aqueuses de polymères « durs »
5 à des dispersions aqueuses de polymères « mous ».

Cependant, l'inconvénient de la première méthode est d'augmenter la teneur en composés volatils de la dispersion aqueuse de fait de l'addition du plastifiant (ou agent de coalescence).

10 Par ailleurs, l'inconvénient des deuxième et troisième méthodes est que la température minimale de filmification et la température de « blocking » varient dans le même sens et du même ordre de grandeur. Ceci a pour conséquence de ne pas augmenter
15 efficacement la différence de température entre la température minimale de filmification et la température de « blocking » ; on obtient généralement une différence de température entre la TMF et la TB de l'ordre de 20°C ce qui est tout à fait insuffisant.

20 Pour augmenter cette différence de température entre la TMF et la TB, des techniques de polymérisation multi-étapes ont alors été développées.

Ainsi, les brevets EP 184 091, EP 376 096, EP 609 756, EP 379 892 et US 5,744,540 décrivent des
25 procédés d'obtention de dispersion aqueuse de résines synthétiques par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, classique, conventionnelle en deux étapes successives, une des étapes, par exemple la première étape consistant à
30 polymériser un monomère ou un mélange de monomères mous qui présentent une température de transition vitreuse

basse, et l'autre étape, par exemple la deuxième étape consistant à polymériser un monomère ou un mélange de monomères durs qui présente une température de transition vitreuse élevée. L'ordre dans lequel sont effectuées ces deux séquences de polymérisation ne semble pas jouer un rôle prépondérant dans l'application. Ainsi, le brevet EP 379 892 décrit-il la préparation d'une dispersion aqueuse de résine au cours de laquelle la construction du polymère dur s'effectue dans la première étape et le polymère mou dans la seconde étape, alors que le brevet EP 184 091 décrit l'opposé.

Les dispersions aqueuses de résines synthétiques issues de ces étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle successives ont des morphologies particulières que l'on désigne plus généralement par l'expression « cœur/écorce ». Le cœur est constitué des monomères ou du mélange de monomères polymérisés au cours de la première étape, alors que l'écorce est constituée des monomères ou mélange de monomères polymérisés au cours de la deuxième étape.

Ainsi, par exemple, le document US-A-5 306 743 est-il relatif à des dispersions aqueuses de résines synthétiques comprenant des particules de latex ayant un diamètre moyen de particules de moins de 140 nm, ces particules étant constituées de 5 à 45% en poids d'un matériau de cœur ayant une T_v supérieure à 60°C, et de 95 à 55% en poids d'un matériau d'écorce ayant une température T_v inférieure à 80°C et inférieure d'au moins 20 K à la température du noyau.

Les dispersions préparées ont des TMF de 0, 12, 21 et 25°C et des TB de 35, 40, 45, 50 et 55°C, la différence de température entre la TB et la TMF va de 25°C à 43°C.

5 Les films obtenus à partir des dispersions aqueuses des résines synthétiques polymérisées par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle, classique, multi-étapes et qui ont ladite structure cœur-écorce présentent donc une différence de
10 température entre la température minimale de filmification et la température de blocking de l'ordre de 40°C, ce qui demeure insuffisant.

Le document US-B1-6 710 112 décrit un dispersion aqueuse de polymère ayant une température
15 minimale de filmification de moins de 65°C et de plus de -35°C de préférence dans la gamme de -20°C à 40°C et en particulier dans la gamme de 0 à 40°C qui comprend au moins un polymère filmogène sous la forme de particules dispersées comprenant une phase polymérique
20 P1 ayant une T_v1 et une phase polymérique différente P2 ayant une T_v2 . Cette dispersion aqueuse de polymère est susceptible d'être obtenue par un procédé de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle en émulsion aqueuse comprenant une étape de
25 polymérisation d'une première charge de monomères M1 pour donner le polymère P1 et une étape de polymérisation d'une seconde charge de monomères M2 pour donner le polymère P2.

La charge M2 est choisie pour donner un
30 polymère « dur » de T_v2 supérieure à 30°C, de préférence de plus de 40°C et en particulier dans la

gamme de 50 à 120°C et au moins un agent de transfert de chaîne est utilisé soit dans la polymérisation de la charge M1, soit dans la polymérisation de la charge M2. Les dispersions préparées dans les exemples de ce document ont des TMF de 24 à 29°C que l'on ne peut considérer comme étant basses.

Le document WO-A-2007/017614 décrit un procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un polymère multibloc qui comprend au moins un cycle d'étapes comprenant :

- a) une étape de synthèse d'un bloc par polymérisation radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire ; et
- b) une étape de polymérisation des monomères non convertis au cours de l'étape a).

L'étape a) est réalisée de préférence par SFRP en présence d'une alcoxyamine monofonctionnelle ou polyfonctionnelle jouant le rôle à la fois d'agent initiateur et d'agent de contrôle.

Les étapes b) sont réalisées par polymérisation radicalaire classique en ajoutant au milieu dans lequel a été réalisé le bloc lors de l'étape a) un initiateur de polymérisation radicalaire classique. La température de cette étape est choisie de manière à être inférieure à celle de l'étape a) pour conserver le bloc précédemment synthétisé sous forme de polymère vivant.

Le procédé de ce document est particulièrement adapté à la préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère dibloc A-B, tel

qu'un copolymère dibloc (polyacrylate de n-butyle-b-polyméthacrylate de méthyle).

Dans l'exemple 5 de ce document, on prépare ainsi un latex contenant à la fois un copolymère
5 d'acrylate de n-butyle et de méthacrylate de méthyle obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée ; un homopolymère d'acrylate de n-butyle, et un homopolymère de méthacrylate de méthyle obtenus par polymérisation radicalaire classique.

10 Toutefois, ce document vise essentiellement la préparation d'un matériau polymérique sec, solide et non d'une dispersion. Les polymères sont, dans ce document, récupérés sous une forme solide, sèche, et non sous la forme d'une dispersion

15 Il est mentionné que le matériau polymérique solide, sec, préparé dans ce document peut trouver son application en tant qu'additif dans le domaine des revêtements.

Il n'est donc pas question dans ce document
20 de la préparation d'un revêtement avec une dispersion aqueuse, mais seulement de l'utilisation de matériaux polymériques solides, secs, en tant qu'additifs pour revêtements, ce qui signifie clairement que ces revêtements sont à base d'autres matériaux, d'autres
25 polymères.

Le document FR-A-2 866 026 décrit un procédé de polymérisation radicalaire en mini-émulsion, microémulsion ou émulsion mettant en œuvre des alcoxyamines.

On obtient par le procédé de ce document des latex de (co)polymères à architectures macromoléculaires contrôlées.

Les polymères obtenus par le procédé de ce document sont des polymères vivants porteurs de fonctions alcoxyamines et le procédé de ce document permet la préparation de polymères à blocs.

Pour cela, on polymérise un premier polymère par le procédé de ce document pour obtenir un bloc de polymère vivant, et on raccorde à ce premier bloc un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère, et ainsi de suite.

Les monomères résiduels issus de la polymérisation radicalaire contrôlée peuvent être convertis en utilisant un initiateur de radicaux libres classique.

Les applications éventuelles des latex préparés dans ce document, notamment dans les revêtements, ne sont ni évoquées, ni mentionnées.

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation de films, ou de revêtements à partir de dispersions aqueuses de résines synthétiques, qui permette la préparation de films ou revêtements présentant une TMF basse, par exemple inférieure ou égale à 10°C permettant ainsi l'élaboration de ces films ou revêtements à basse température, par exemple inférieure ou égale à 10°C; ces films ou revêtements présentant en outre une température de « blocking » TB qui soit supérieure d'au moins 50°C à la TMF.

Il existe en d'autres termes un besoin pour un procédé de préparation de film ou de revêtement à partir de résines synthétiques, de polymères qui soient flexibles à basse température et qui aient aussi, en
5 outre, de bonnes propriétés mécaniques et de dureté.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de films ou de revêtements, ainsi que des films ou revêtements qui répondent entre autres à ces besoins.

10 Le but de la présente invention est encore de fournir des films ou revêtements préparés à partir de dispersions aqueuses de polymères et un procédé de préparation de ces films ou revêtements qui ne présentent pas les inconvénients, défauts et
15 désavantages des films et revêtements, et des procédés pour préparer ces films et revêtements de l'art antérieur et qui résolvent les problèmes des revêtements et des procédés de préparation de ces revêtements de l'art antérieur.

20 Selon l'invention, la mise en œuvre de certaines dispersions aqueuses de particules polymères permet d'atteindre ce but.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'un film ou d'un revêtement sur un
25 substrat solide, comprenant au moins une étape d'application sur le substrat d'une dispersion aqueuse de particules de polymères, constituée d'un mélange d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs et d'autre part d'un ou de plusieurs homopolymères et/ou
30 copolymères statistiques ; ou d'une composition de revêtement contenant ladite dispersion aqueuse.

Chaque particule de la dispersion contient en fait un mélange d'un ou plusieurs copolymères à blocs et d'un ou plusieurs homopolymères et/ou copolymères généralement statistiques.

5 Le ou les copolymères à blocs représentent généralement de 10 à 90 %, de préférence de 40 à 80 % du total des polymères de la dispersion mise en œuvre, et le ou les homopolymères et/ou copolymères statistiques représentent généralement de 0,1 à 60 % du
10 total des polymères de la dispersion utilisée.

La dispersion aqueuse est généralement définie par un rapport (ratio) en masse polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) se situant généralement dans la plage de 0,3 à 3, de préférence de 0,5 à 1,5.

15 Afin de calculer ce rapport, on entend par « polymère » tout segment polymérique, qu'il soit sous la forme d'un copolymère statistique isolé, séparé, indépendant ou d'un homopolymère isolé, séparé, indépendant ou bien qu'il constitue un bloc d'un
20 copolymère à blocs (par exemple polymère constituant le bloc A, le bloc B, ou le bloc A').

Par polymère « dur », on entend généralement un polymère dont la température de transition vitreuse T_v (T_g) est supérieure ou égale à
25 50°C et par polymère « mou » un polymère dont la température de transition vitreuse T_v (T_g) est inférieure ou égale à 10°C.

Comme on le verra plus bas, les dispersions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention sont
30 préparées directement par un procédé de polymérisation radicalaire en dispersion spécifique avec lequel il est

possible de manière surprenante d'obtenir directement de telles dispersions dans lesquelles le rapport polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) se situe dans la plage spécifique précitée.

5 Les dispersions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention, et en particulier celles qui présentent un tel rapport polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) conviennent particulièrement pour élaborer des films ou revêtements dont la TMF est
10 basse, à savoir inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C, et dont, simultanément la température de « blocking » (TB) est d'au moins 50°C supérieure à la température TMF.

15 Les dispersions mises en œuvre dans l'art antérieur qui sont obtenues par simple mélange de dispersions, lesquelles sont utilisées pour préparer des revêtements, films, ne permettent pas d'obtenir une différence entre la TB et la TMF d'au moins 50°C. Alors
20 que les dispersions mises en œuvre selon l'invention obtenues de préférence directement par le procédé de polymérisation décrit plus bas permettent d'obtenir une différence entre la TB et la TMF d'au moins 50°C.

Le mélange de polymères de la dispersion
25 mise en œuvre selon l'invention peut comprendre, par exemple, un copolymère tribloc A-B-A' ou dibloc A-B, un homopolymère ou copolymère statistique C, et éventuellement un homopolymère ou copolymère statistique D.

Les blocs A, B, et A' sont des homopolymères ou des copolymères, notamment statistiques.

C peut être constitué ou non du ou des mêmes monomères que B, et D peut être constitué ou non du ou des mêmes monomères que A ou A'.

Le copolymère bloc A-B-A' ou A-B représente généralement entre 10-90% du total des polymères de la dispersion, C représente généralement entre 0,1% et 40% du total des polymères de la dispersion et D s'il est présent représente généralement entre 0,1% et 40% du total des polymères de la dispersion.

Le copolymère à blocs A-B-A' ou A-B est obtenu par les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé décrit plus loin. Le bloc B peut être un homopolymère ou un copolymère.

De préférence, les blocs A, A' et D sont durs, et les blocs B et C sont mous.

Les polymères C et D sont généralement obtenus par polymérisation radicalaire libre, classique, conventionnelle, généralement dans le cadre d'une des étapes du procédé de préparation de la dispersion décrit plus bas.

Les particules des dispersions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention ont généralement une taille de particules inférieure à 500 nm, de préférence de 20 à 1000 nm.

La masse moléculaire des polymères constituant la dispersion est généralement de 20 000 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 20 000 à 500 000 g/mol.

Dans le procédé selon l'invention, on peut appliquer sur le substrat une dispersion telle que définie plus haut ou une composition de revêtement contenant la dispersion aqueuse telle que décrite dans ce qui précède.

Une telle composition de revêtement comprend généralement la dispersion décrite plus haut et des pigments, et/ou des solvants et/ou des charges etc.

La mise en œuvre de la dispersion décrite plus haut, préparée de préférence directement par le procédé décrit plus bas, dans des compositions de revêtement n'a jamais été ni décrite, ni suggérée dans l'art antérieur.

Cette composition peut être une peinture ; une composition pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; une composition pour le revêtement du papier ; une composition adhésive.

Le procédé selon l'invention de préparation d'un film ou d'un revêtement sur un substrat comprend au moins une étape d'application sur le substrat solide d'une dispersion aqueuse telle que définie plus haut ou d'une composition de revêtement contenant ladite dispersion aqueuse.

L'application de la dispersion ou de la composition de revêtement sur le substrat peut se faire par tout procédé connu de l'homme du métier dans ce domaine de la technique.

Il n'existe aucune limitation quant à la forme, la taille du substrat solide et quant à la nature du ou des matériaux qui le constitue.

Le procédé selon l'invention peut ne comprendre qu'une seule étape d'application de dispersion ou de composition de revêtement sur le substrat ou bien il peut comprendre plusieurs étapes d'application (par exemple 2, 3, 5,... 10) en fonction notamment des propriétés et/ou de l'épaisseur souhaitées du film ou revêtement.

Le procédé selon l'invention peut comprendre, outre la ou lesdites étapes d'application de la dispersion ou de la composition de revêtement sur le substrat, une ou plusieurs autres étapes.

Cette ou ces autres étapes peut (peuvent) notamment être une ou des étapes de séchage de la dispersion ou de la composition de revêtement appliquée, déposée sur le substrat, en vue de former le film ou le revêtement sur le substrat.

Lors de cette ou de ces étapes de séchage, la dispersion ou composition de revêtement, qui a formé un film ou revêtement « humide » sur le substrat est séchée afin de former le film ou revêtement final « sec » sur le substrat.

Le film « humide », avant séchage peut avoir par exemple une épaisseur de 100 μm à 1000 μm , par exemple de 200 μm à 400 μm .

Dans le cas où l'on effectue une seule étape d'application de dispersion ou de composition de revêtement sur le substrat, cette étape d'application est généralement suivie d'une étape de séchage finale.

Dans le cas où l'on réalise plusieurs étapes d'application sur le substrat, on peut procéder à un séchage après chaque étape d'application de

dispersion ou de composition de revêtement ou bien procéder à une seule étape finale de séchage après application de toutes les couches.

Le ou les séchage(s) peut(peuvent) être
5 réalisé(s) à une température et pendant une durée suffisantes pour former le film ou le revêtement sur le substrat.

Le ou les séchage(s) peut(peuvent) être par exemple réalisé(s) à la température ambiante (15 à
10 30°C, par exemple 20 à 25°C) pendant une durée totale de 1 à 48 heures, par exemple 24 heures ou en utilisant tout appareil de chauffage adéquate.

Typiquement, le ou les séchage(s) peut(peuvent) être réalisé(s) pendant une durée totale
15 de 24 heures et à une température de 25°C.

Le séchage peut être réalisé à l'air libre ou dans une enceinte fermée.

Un film (après séchage) a généralement une épaisseur de 100 µm à 1000 µm, par exemple de 200 µm à
20 400 µm.

Un revêtement a généralement une épaisseur de 100 µm à 1000 µm, de préférence de 200 µm à 400 µm. L'épaisseur d'un revêtement est généralement plus importante que celle d'un film.

25 L'épaisseur du film, revêtement « sec » après séchage est généralement inférieure à l'épaisseur du film, revêtement « humide » avant séchage.

Généralement, un film est préparé par application de la dispersion tandis qu'un revêtement
30 est préparé par application de la composition de revêtement.

L'invention concerne en outre le revêtement ou film susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation d'un film ou d'un revêtement sur un substrat décrit plus haut.

5 L'invention concerne aussi l'utilisation de la suspension aqueuse telle que décrite plus haut dans des peintures ; des compositions, formulations pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; des compositions, formulations, d'adhésifs ; des
10 compositions pour le revêtement du papier.

De manière surprenante, la dispersion aqueuse décrite plus haut, cette dispersion étant de préférence obtenue directement par le procédé décrit ci-dessous, en particulier lorsque le rapport en
15 polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) de cette dispersion se situe dans la plage définie plus haut, permet d'élaborer des films ou des revêtements ayant une TMF inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore
20 inférieure ou égale à 0°C, et dont la température de « blocking » (TB) est supérieure d'au moins 50°C à la TMF.

De tels films remplissant ces conditions de TMF et de TB sont obtenus en particulier avec une
25 dispersion aqueuse comprenant :

- 40 à 70% d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de T_v inférieure ou égale à 0°C, et au moins un autre bloc de T_v supérieure ou égale à 50°C, tel qu'un copolymère à blocs
30 poly(méthacrylate de méthyle (PMMA) / poly(acrylate de

butyle) (PABu)/ poly(méthacrylate de méthyle) avec par exemple un rapport PABu/PMMA de 60/40) ;

- 20 à 40% d'un polymère de température de transition vitreuse T_v supérieure ou égale à 50°C tel que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ;

- 0 à 20% d'un polymère de T_v inférieure ou égale à 0°C tel que le poly(acrylate de butyle).

La dispersion mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut présenter la composition suivante :

- 75% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 65% Abu / 35%MAM ;

- 4% de PMMA ;
- 21% de PABu.

Ou bien la dispersion mise en œuvre peut présenter la composition suivante :

- 71% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) - PABu 72% / PMMA 28% ;

- 20% de PMMA ;
- 9% de PABu.

Ou bien encore, la dispersion mise en œuvre peut présenter la composition suivante :

- 65% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 53% ABu / 47% MAM ;

- 5% de PABu ;

- 30% de PMMA.

Comme on l'a déjà précisé plus haut, la dispersion mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est généralement préparée directement par un procédé comprenant plusieurs étapes de polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, réalisées dans un milieu de polymérisation dispersé comprenant une phase aqueuse liquide continue et une phase organique liquide, dans lequel au moins une des étapes est une étape de polymérisation radicalaire contrôlée et au moins une des étapes est une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Un tel procédé est notamment décrit dans le document WO-A2-2007/017614 à la description duquel on pourra se référer.

Ce procédé comprend la combinaison d'au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée et d'au moins une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Ce procédé permet de préparer directement des dispersions aqueuses de polymères assurant à basse température, à savoir généralement inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C, l'élaboration de films ou de revêtements, qui satisfont aux critères précisés plus haut en ce qui concerne la différence entre la température de « blocking » TB et la TMF. Cette différence est d'au moins 50°C, ce qui est nettement supérieur à la différence entre les TB et TMF des films obtenus à partir des dispersions de l'art

antérieur qui atteint au plus environ 40°C. Les dispersions mises en œuvre dans l'art antérieur sont préparées par exemple par simple mélange, et non directement par le procédé spécifique.

5 En d'autres termes, ce procédé permet de préparer directement des dispersions aqueuses de polymères, résines synthétiques qui rendent possible l'élaboration à basse température de films ou de revêtements non collants, dont les propriétés de dureté
10 et d'adhésion sont en adéquation avec leurs utilisations dans diverses formulations.

Par directement, on entend que, à l'issue du procédé, le milieu réactionnel est constitué par une dispersion qui peut être utilisée en tant que telle,
15 sans autre étape, de séchage ou autre par exemple pour préparer un revêtement, film sur un substrat ou pour être incorporée dans une composition de revêtement.

Généralement, la phase aqueuse liquide comprend au moins 50% en poids d'eau.

20 Le(s) monomère(s) et le(s) polymère(s) représentent généralement au moins 50% en poids de la phase organique.

Généralement, le milieu de polymérisation dispersé se présente sous la forme d'une émulsion. La
25 phase aqueuse est la phase continue de cette émulsion, de sorte que c'est la phase organique qui se trouve dispersée sous la forme de gouttelettes d'un diamètre généralement de 1 à 1000 nanomètres.

Il est possible d'ajouter au milieu de
30 polymérisation au moins un agent émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser

l'émulsion, étant entendu que ledit agent émulsifiant n'est pas une alcoxyamine. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

L'agent émulsifiant peut être anionique, cationique ou non ionique. L'agent émulsifiant peut être un tensioactif amphotère ou quaternaire ou fluoré. Il peut être choisi parmi des sulfates d'alkyle ou d'aryle, les sulfonates d'alkyle ou d'aryle, les sels d'acide gras, les alcools polyvinyliques, les alcools gras polyéthoxylés. A titre d'exemple, l'agent émulsifiant peut être choisi dans la liste suivante :

- laurylsulfate de sodium,
- dodécylbenzenesulfonate de sodium,
- stéarate de sodium,
- nonylphénolpolyéthoxylé,
- dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,
- laurylamide bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium,
- alkylodiphényloxyde sulfonate comme les composés DOWFAX[®] de DOW, en particulier le DOWFAX[®] 8390.

L'agent émulsifiant peut également être un copolymère amphiphile à blocs ou statistique ou greffé, comme les copolymères du styrène sulfonate de sodium et en particulier le polystyrène-b-poly(styrène sulfonate de sodium).

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1 % à 10 % en masse par rapport à la masse de monomère(s). Au lieu d'être ajouté l'agent émulsifiant peut être

synthétisé in-situ dans le milieu de polymérisation, plus précisément dans le cas d'un copolymère amphiphile. Il représente alors également de 0,1% à 10% en masse par rapport à la masse de monomères.

5 L'émulsion peut être une miniémulsion ou une microémulsion c'est-à-dire une émulsion dans laquelle la phase organique forme des gouttelettes d'un diamètre généralement inférieur à 2 micromètres et généralement allant de 100 à 1000 nanomètres.

10 L'état de miniémulsion est obtenu grâce à un cisaillement suffisant du liquide et grâce à la présence dans la miniémulsion d'un polymère hydrophobe et d'un co-solvant.

Le polymère hydrophobe doit être soluble
15 dans la phase organique, il présente de préférence une solubilité dans l'eau à 25°C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et présente une masse moléculaire moyenne en poids au moins égale à 100 000, par exemple allant de 100 000 à 400 000. A titre d'exemple, le polymère
20 hydrophobe peut être le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de butyle.

Le polymère hydrophobe peut être introduit dans l'émulsion à raison de 0,5 à 2 % en poids par rapport au monomère à polymériser.

25 Le co-solvant présente un enchaînement hydrocarboné d'au moins six atomes de carbone, présente une solubilité dans l'eau de 25°C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et est liquide à la température de polymérisation.

Si le co-solvant ne contient pas d'atomes de fluor, l'enchaînement hydrocarboné comprend de préférence au moins 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, le co-solvant peut
5 être :

- l'hexadécane
- le méthacrylate de stéaryle,
- le méthacrylate de dodécyle,
- le méthacrylate de perfluorooctyle.

10 Le cisaillement suffisant pour l'obtention de l'état de miniémulsion peut être réalisé par une agitation vigoureuse par exemple obtenue par ultrason. Une fois l'état de miniémulsion obtenu, il est généralement possible de diminuer le cisaillement en le
15 ramenant à celui habituel aux émulsions en général tout en conservant l'état de miniémulsion.

Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme « monomère » recouvre bien entendu les
20 mélanges de plusieurs monomères.

Le monomère peut être choisi parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, tels que les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques
25 oléfiniques, et allyliques, etc.

Par monomères vinyliques, on entend entre autre les acides (méth)acryliques, les (méth)acrylates notamment les (méth)acrylates d'alkyle, les monomères vinylaromatiques, les esters vinyliques, les
30 (méth)acrylonitriles, les (méth)acrylamides et les mono- et di-(alkyle) (méth)acrylamides, l'acide

maléique, l'anhydride maléique et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.

Dans la présente et sauf mention contraire,
5 les groupes alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés et ont généralement de 1 à 18 C.

Les groupes cycloalkyle ont généralement de 3 à 18 C, les groupes alkényle ont généralement de 2 à 18 C, les groupes aryle ont généralement de 6 à 20 C,
10 les groupes alkylène ont généralement de 1 à 18 C.

Les monomères considérés peuvent notamment être choisis parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment
15 l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle,
20 d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de
25 méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol- polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que
30 l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le

sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou de méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate

d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, le 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy)poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

Les monomères énumérés ci-dessus peuvent être mis en œuvre aussi bien lors de la ou des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, que lors de la ou des étapes de polymérisation radicalaire classiques, conventionnelles du procédé conduisant directement aux dispersions utilisées selon l'invention.

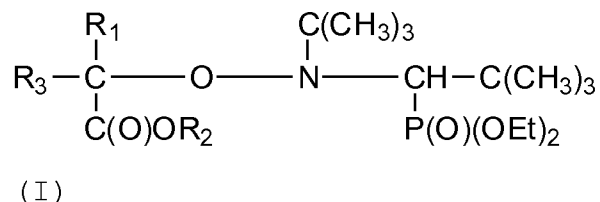
Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation de la dispersion mise en œuvre

dans le procédé selon l'invention, au moins une des étapes de polymérisation radicalaire de ce procédé de préparation de la dispersion est donc une étape de polymérisation radicalaire contrôlée.

5 La technique de polymérisation radicalaire contrôlée comprend plusieurs variantes selon la nature de l'agent de contrôle qui est utilisé.

De préférence, dans le procédé préféré de préparation de la dispersion mise en œuvre dans le
10 procédé selon l'invention, la ou les étape(s) de polymérisation radicalaire contrôlée(s) est(sont) une(des) étape(s) dite(s) de SFRP réalisée(s) en présence de radicaux libres stables, qui utilise(nt) de préférence des nitroxydes T en tant qu'agents de
15 contrôle et une alcoxyamine (cette alcoxyamine est généralement hydrosoluble mais elle peut être organosoluble dans le cas d'une miniémulsion) par exemple une alcoxyamine difonctionnelle, en tant qu'amorceur.

20 On peut utiliser en tant qu'alcoxyamine une alcoxyamine monofonctionnelle répondant à la formule (I) suivante :

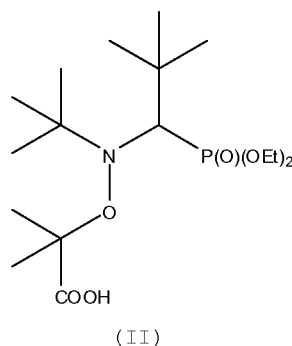


25 dans laquelle :

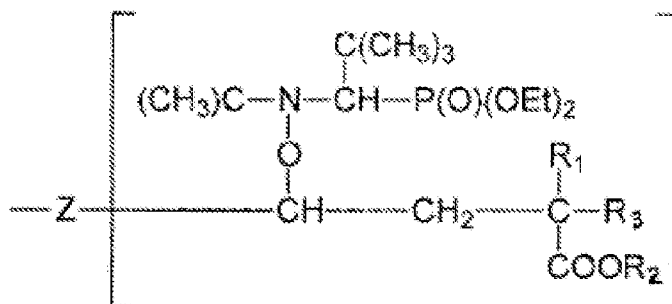
- R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

• R₂ représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle .

Une alcoxyamine monofonctionnelle préférée est l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique qui répond à la formule (II) suivante :



Ou bien on peut utiliser en tant qu'alcoxyamine une alcoxyamine polyfonctionnelle répondant à la formule (III) suivante :



(III)

dans laquelle :

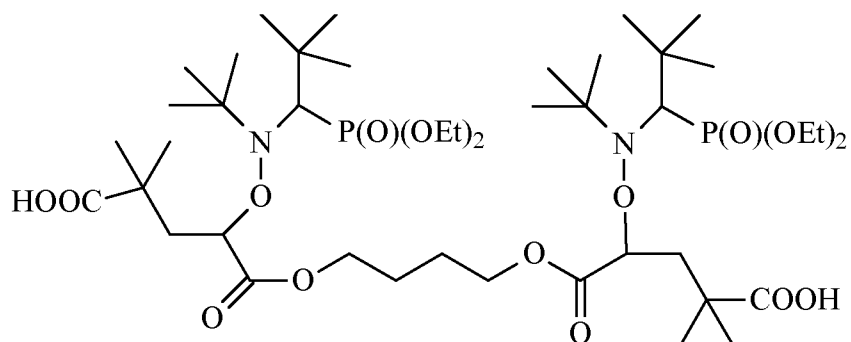
• R_1, R_2 et R_3 sont tels que
 5 définis plus haut,

• Z représente un groupe aryle
 ou un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$, dans
 laquelle Z_1 représente une structure
 polyfonctionnelle provenant par exemple d'un
 10 composé du type polyol, X est un atome
 d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un
 groupement carboné tel qu'un groupe alkyle
 de 1 à 10 C ou d'un atome d'hydrogène, ou un
 atome de soufre ; et

• n est un nombre entier
 15 supérieur ou égal à 2.

L'alcoxyamine polyfonctionnelle peut
 notamment être une alcoxyamine difonctionnelle ou
 dialcoxyamine, par exemple de formule :

20



L'alcoxyamine est généralement hydrosoluble mais peut être dans certains cas organosoluble.

5 La ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont généralement réalisées à une température de 20 à 180°C et de préférence de 40 à 130°C. Cette ou ces étape(s) sont généralement réalisées à une pression suffisante pour éviter
10 l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion.

La ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont généralement réalisées en
15 atmosphère de gaz inerte par exemple d'azote.

Avant d'entrer plus en détail dans une description des étapes du procédé préféré qui permet de préparer directement les dispersions mises en œuvre selon l'invention, on précise tout d'abord que dans le
20 cadre de la présente invention le terme polymère est à prendre dans son sens le plus général de sorte qu'il recouvre les homopolymères, les copolymères, les terpolymères et les mélanges de polymères. On précise, en outre, que par copolymères à blocs on entend des
25 molécules linéaires ou radiales constituées d'une

alternance de longues séquences homogènes, ils peuvent être dibloc, tribloc ou multibloc.

On précise que par monomère précurseur d'un bloc par exemple d'un bloc (A) et par monomère
5 précurseur d'un bloc (A') on entend les monomères qui, après polymérisation, constitueront respectivement les unités répétitives du bloc (A) et du bloc (A').

Par blocs différents, on entend généralement que ces blocs sont de même nature quant
10 aux monomères qui les constituent mais peuvent être de longueurs différentes.

On précise que par Et, on entend un groupe éthyle et par Bu, un groupe butyle, pouvant exister sous ses différents isomères.

15 T_v ou T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère mesurée par DSC selon ASTM E1356. On parle aussi de la T_v ou T_g d'un monomère pour désigner la T_v ou T_g de l'homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n d'au moins
20 10000 g/mol, obtenu par polymérisation radicalaire dudit monomère. Ainsi, on dira que le styrène a une T_v , T_g de 100°C car l'homopolystyrène a une T_v , T_g de 100°C.

Tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf mention contraire.

25 Au cours des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, on prépare un polymère à blocs, séquencé, ce polymère pouvant être notamment un polymère dibloc A-B ou un polymère tribloc A-B-A' et de préférence A-B-A si A et A' sont identiques.

Ainsi, dans une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé de préparation de la dispersion mise en œuvre selon l'invention, on réalise la polymérisation par polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour former, donner un bloc de polymère vivant B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

Dans une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé préféré de préparation de la dispersion, on pourra mettre en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation forme, donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B, ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

A tout instant, des étapes de polymérisation radicalaire classique conventionnelle consistant à convertir un monomère ou un mélange de monomères en polymères peuvent être effectuées, notamment pour éliminer les monomères ou les mélanges de monomères résiduels (comme cela est décrit dans le document FR-A-2889703 de ARKEMA).

En pratique, la réalisation des blocs peut se faire à la suite les uns des autres, dans le même appareillage. Lorsque le premier monomère est consommé de façon à réaliser le premier bloc, il suffit d'introduire le second monomère destiné à la

réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption. Bien entendu, suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs, comme
5 la température de l'émulsion, pourra être adaptée.

Bien entendu, il est possible d'accoler autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant et plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

10 Ainsi, à l'issue des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut obtenir des copolymères blocs A-B-A' de préférence A-B-A, ou A-B, A, A' et B pouvant être indifféremment indépendamment les uns des autres, durs ou mous.
15 Précisons que par polymère « mou », on entend que ce polymère, qu'il soit isolé, séparé, indépendant, ou qu'il constitue un bloc d'un copolymère à blocs, a une température de transition vitreuse T_g ou T_v généralement inférieure ou égale à 10°C.

20 De même par polymère « dur », on entend que ce polymère, qu'il soit isolé, séparé, indépendant, ou qu'il constitue un bloc d'un copolymère à blocs, a une température de transition vitreuse T_g ou T_v généralement supérieure ou égale à 50°C.

25 Le bloc A peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

Le bloc A' peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

30 Le bloc B peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

Le ou les monomères précurseurs du bloc B sont choisis de préférence parmi les acrylates d'alkyle (par exemple de 1 à 18C).

Le ou les monomères précurseurs du bloc A et du bloc A' sont choisis de préférence parmi les méthacrylates d'alkyle (par exemple de 1 à 18C) et les composés styréniques et leurs dérivés dont certains ont été mentionnés plus haut.

Le bloc A et le bloc A' sont de préférence choisis parmi les blocs rigides, durs de température de transition vitreuse T_v supérieure ou égale à 50°C.

Le bloc B est de préférence choisi parmi les blocs mous de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 10°C.

A titre d'exemples, les copolymères à blocs suivants peuvent être obtenus à l'issue des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé préféré de préparation de la dispersion mise en œuvre selon l'invention :

- Poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle).

Le procédé préféré mis en œuvre pour préparer la dispersion mise en œuvre selon l'invention comprend, outre au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée telle que décrite ci-dessus, au moins une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Par étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle on entend que cette étape est une étape de polymérisation radicalaire classique,

conventionnelle, et n'est pas une étape de polymérisation radicalaire contrôlée comme on l'a définie plus haut.

Les procédés de polymérisation radicalaire libre, classique, conventionnelle sont connus de l'homme du métier et ne nécessitent donc pas une description plus détaillée.

Un exemple d'un procédé de préparation classique, conventionnelle est un procédé en milieu dispersé en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle à une température inférieure ou égale à 80°C.

Les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle peuvent être réalisées à tout instant du procédé.

Lors de la ou de chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on prépare généralement un homopolymère ou un copolymère, généralement statistique.

Avantageusement, la ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée et la ou les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, sont généralement réalisées successivement dans le même réacteur, la même enceinte.

La ou les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle sont généralement réalisées dans le milieu de polymérisation issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement chacune de ces étapes de polymérisation radicalaire, classique, conventionnelle.

Ledit milieu de polymérisation comprenant généralement un ou plusieurs monomères résiduels.

De préférence lors d'une ou de plusieurs des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle (par exemple lors de toutes les étapes) on réalise la polymérisation du ou des monomères résiduels, n'ayant pas réagi lors de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement ladite étape ou chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Mais il est également possible d'ajouter un ou plusieurs autres monomères à ce ou à ces monomères résiduels et de réaliser lors d'une ou plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, la polymérisation de ce ou de ces monomères résiduels avec le ou lesdits autres monomères ajoutés.

Il est aussi possible lors d'une ou de plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle d'éliminer lesdits monomères résiduels, du milieu issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédente, d'ajouter un ou plusieurs autres monomères à ce milieu et de réaliser la polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, seulement de ce ou de ces monomères ajoutés.

A l'issue de cette ou de ces étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on obtient par exemple des polymères C et D.

C peut être un homopolymère ou un copolymère, de préférence statistique.

D peut être un homopolymère ou un copolymère, de préférence statistique.

C et D peuvent être identiques ou différents de A et/ou de A' et/ou de B tels que définis plus haut.

Un procédé préféré pour préparer la dispersion mise en œuvre selon l'invention pourra ainsi comprendre les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

b) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

A tout instant du procédé, on peut effectuer une ou plusieurs étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle dans laquelle on réalise la polymérisation d'un monomère ou un mélange de monomères pour donner un ou des polymères. Le monomère ou le mélange de monomères polymérisés lors de la ou des étapes de polymérisation classique,

conventionnelle sont généralement le monomère résiduel ou le mélange de monomères résiduels issus des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée ou bien seulement un ou des monomères ajoutés ou bien encore un
5 mélange du ou desdits monomères résiduels et d'un ou plusieurs monomères ajoutés.

En d'autres termes, à tout instant, des étapes de polymérisation radicalaire classiques, conventionnelles consistant à convertir un monomère ou
10 un mélange de monomères en polymères peuvent être effectuées, notamment pour éliminer les monomères ou les mélanges de monomères résiduels issus des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, comme cela est décrit dans le document FR-A-2889703).

15 Un procédé encore préféré pour préparer la dispersion mise en œuvre selon l'invention pourra ainsi comprendre les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la
20 polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

25 b) une première étape de polymérisation radicalaire libre (classique) dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire classique du monomère résiduel ou du mélange de monomères résiduels de l'étape a) pour former un polymère C ;

30 c) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact

le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

d) éventuellement, une deuxième étape de polymérisation radicalaire classique dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire classique des monomères résiduels de l'étape c) pour former un polymère D.

Dans ce cas, le polymère C comprend généralement le ou les mêmes monomères que ceux dont est issu le bloc B, et le polymère D comprend le ou les mêmes monomères que ceux dont est(sont) issu(s) le bloc A et le bloc A'.

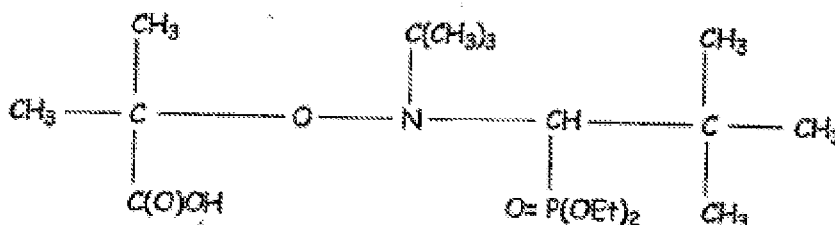
Les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont réalisées de préférence avec une alcoxyamine, de préférence encore avec une alcoxyamine difonctionnelle telle que décrite plus haut.

Le procédé décrit plus haut permet, à son terme, d'obtenir directement des dispersions aqueuses de particules de polymères, autrement dit des dispersions aqueuses de particules de latex constituées d'un mélange d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs, et d'autre part d'homopolymères ou de copolymères statistiques.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif :

Exemples :

Exemple 1A -Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxylpropionique



10 Mode opératoire:

Dans un réacteur en verre de 2 L purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDTA-(500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante (20 °C), on introduit un mélange contenant 500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

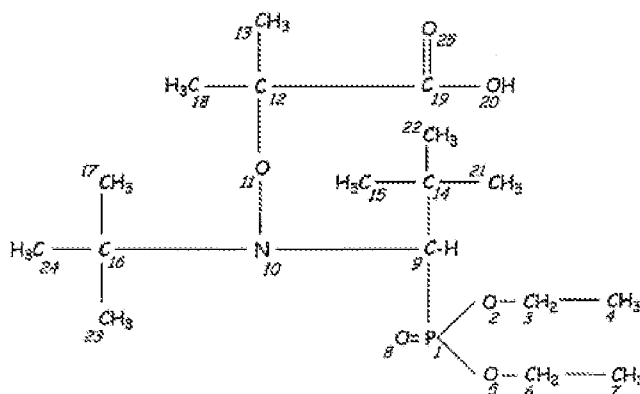
20 On laisse réagir 90 min à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 L d'une solution aqueuse saturée en NH₄Cl.

On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-

tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxylpropionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- 5 - masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : $381,44/\text{g.mmol}^{-1}$ (pour $\text{C}^{17}\text{H}^{36}\text{NO}^6\text{P}$)
- analyse élémentaire (formule brute : $\text{C}^{17}\text{H}^{36}\text{NO}^6\text{P}$) :
- 10 % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67
- % trouvé : C=53,57, H=9,28., N=3,77
- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : $124^\circ\text{C}/125^\circ\text{C}$.



- 15 • RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ 27,7
- RMN ^1H (CDCl_3) :
- δ 1,15 (singulet, 9H sur carbones 15,21 et 22),
- δ 1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),
- 20 δ 1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),

5

δ 1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),
 δ 1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),
 δ 3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),
 δ 3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone
 3 et 6),
 δ 11,8 (singulet-OH).

- RMN ^{13}C (CDCl_3) :

N° atome de carbone	δ
3 et 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

10

$k_d(120^\circ\text{C}) = 0,2\text{s}^{-1}$.

Exemple 1B - Préparation d'une
dialcoxyamine à partir de la monoalcoxyamine obtenue en
1A

Dans un ballon de 100 ml purgé à l'azote,
5 on introduit:

- 2g d'alcoxyamine préparée sous 1A (2 équivalents),
- 0,52 g de 1,4-butanediol diacrylate de pureté supérieure à 98 % (1 équivalent),
- 10 - 6,7 ml d'éthanol.

On chauffe à reflux (température 78°C) pendant 20 h, puis l'éthanol est évaporé sous vide. On obtient 2,5 g d'une huile jaune très visqueuse.

L'analyse RMN ³¹P montre la disparition
15 totale de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique (27,4 ppm) et l'apparition de la dialcoxyamine (multiplet à 24,7-25,1 ppm).

20 L'analyse par spectrométrie de masse de type électrospray montre la masse 961 (M+).

Exemple 2 - Préparation en émulsion d'un
25 latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) dont le rapport massique Acrylate de Butyle / Méthacrylate est de 70 / 30.

La synthèse se fait en 5 étapes :

➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides (environ 1% en poids).

5 7,3 g d'acrylate de butyle, 526,1 g d'eau, 22,6 g d'une solution aqueuse d'agent émulsifiant Dowfax 8390 à 35% massique, 0,58 g de NaHCO_3 et 1,2 g d'alcoxyamine II (mais il pourrait aussi s'agir par exemple de la dialcoxyamine obtenue à l'exemple 1B),
10 préalablement neutralisée par un excès de soude caustique (1,6 équivalent par moles de fonction COOH) sont introduits dans un réacteur de 1 L équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est alors
15 porté à 120°C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle.

20 168 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C. La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction
25 pour déterminer la cinétique de polymérisation et estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (70%), la température du réacteur est abaissée à 80°C.

➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 1,14 g de n-dodecyl mercaptan, 7,96 g d'une solution aqueuse de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium à 11% massique et 7,89 g de solution aqueuse de persulfate de potassium à 11% massique sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

10 ➤ 4^{ème} étape : Ré-initiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 75,1 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazé sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La température est maintenue par régulation thermique deux heures supplémentaires après la fin de l'addition. La conversion du méthacrylate de méthyle atteint 86%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

20 ➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 0,21 g de n-dodecyl mercaptan, 0,15 gde sulfoxyate de formaldéhyde de sodium et 0,15 g de persulfate de potassium sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

30 Le latex final, qui présente la composition suivante :

- 75% de copolymère à bloc
Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de
butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 65%
Abu / 35%MAM,

- 5 - 4% de PMMA,
 - 21% de PABu.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 3 - Préparation en émulsion d'un
10 latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de
méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate
de méthyle) dont le ratio massique Acrylate de Butyle /
Méthacrylate est de 60 / 40.

15 La synthèse se fait en 5 étapes :

➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de
poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides
(environ 1% en poids).

117,2 g d'acrylate de butyle, 10300 g
20 d'eau, 501,9 g d'une solution aqueuse d'agent
émulsifiant Dowfax 8390 à 35% massique, 1000 g d'une
solution aqueuse de NaHCO₃ à 1,3% massique et 76 g
d'alcoxyamine II (mais il pourrait aussi s'agir par
exemple de la dialcoxyamine obtenue à l'exemple 1B),
25 préalablement neutralisée par un excès de soude
caustique (1,6 équivalent par moles de fonction COOH)
sont introduits dans un réacteur de 20 L équipé d'une
double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote
pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est alors
30 porté à 120°C et cette température est maintenue par
régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle.

3396 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C. La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction pour déterminer la cinétique de polymérisation et estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (85%), la température du réacteur est abaissée à 80°C.

➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 4,48 g de n-dodecyl mercaptan, 33,6 g d'une solution aqueuse de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium à 10% massique et 67,2 g de solution aqueuse de persulfate de potassium à 5% massique sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 4^{ème} étape : Réinitiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 2342,1 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazé sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La température est maintenue par régulation thermique deux heures supplémentaires après la fin de l'addition. La

conversion du méthacrylate de méthyle atteint 50%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 23,4 g de n-dodecyl mercaptan, 17,6 g de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium et 17,6 g de persulfate de potassium sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

Le latex final, qui présente la composition suivante :

- 71% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) - PABu 72% / PMMA 28%,

- 20% de PMMA,

- 9% de PABu.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 4 - Préparation en émulsion d'un latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) dont le ratio massique Acrylate de Butyle / Méthacrylate est de 40 / 60.

La synthèse se fait en 5 étapes :

➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides (environ 1% en poids).

3,9 g d'acrylate de butyle, 254,7 g d'eau, 18,4 g d'une solution aqueuse d'agent émulsifiant Dowfax 8390 à 35% massique, 0,28 g de NaHCO_3 et 2,11 g d'alcoxyamine II (mais il pourrait aussi s'agir par exemple de la dialcoxyamine obtenue à l'exemple 1B), préalablement neutralisée par un excès de soude caustique (1,6 équivalent par moles de fonction COOH) sont introduits dans un réacteur de 1 L équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est alors porté à 120°C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle.

97,6 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C . La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction pour déterminer la cinétique de polymérisation et estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (88%), la température du réacteur est abaissée à 80°C .

➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C , 0,22 g de n-dodecyl mercaptan, 0,16 g de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium et 0,16 g de persulfate de potassium sont additionnées et

la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 4^{ème} étape : Réinitiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

5 La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 250 g d'eau et 146 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazés sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La température est maintenue par régulation thermique deux
10 heures supplémentaires après la fin de l'addition. La conversion du méthacrylate de méthyle atteint 51%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation
15 radicalaire conventionnelle

A 80°C, 0,39 g de n-dodecyl mercaptan, 0,29 g de sulfoxylate de formaldéhyde de sodium et 0,29 g de persulfate de potassium à 5% massique sont additionnées et la température est maintenue par
20 régulation thermique pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

Le latex final, qui présente la composition suivante:

25 - 65 % de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 53% ABu / 47% MAM,

 - 5% dePABu,
30 - 30% de PMMA.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 5 : Evaluation des latex de copolymères à blocs précédemment obtenus en comparaison avec des matériaux « cœur-écorce » (« core-shell ») de l'art antérieur (US-A-5 306 743).

Détermination de la TMF :

La TMF a été déterminée sur l'émulsion aqueuse de polymère pure. Le film humide produit à une épaisseur de 400 μm . Le film de latex a été séché à différentes températures. La TMF est la température à laquelle des fissures commencent à apparaître sur le film.

Détermination de la température de blocking :

L'émulsion aqueuse de polymère pure est appliquée sur un papier faiblement adsorbant (carte Lenetta). Le film humide produit a une épaisseur de 200 μm . Le film de Latex est séché pendant 24 h à 25°C. Deux bandes de 20x100 mm du papier couvert du film de polymère sont découpées dans la carte Lenetta et superposées l'une sur l'autre, perpendiculairement l'une à l'autre de manière à obtenir une surface de contact de 2 cm^2 , avec les faces recouvertes du film de polymère en contact. Les 2 bandes sont gardées en contact sous un poids de 2 kg pendant 4 h à différentes températures. La température de blocking (TB) est la température à partir de laquelle la surface des films est détériorée lorsque l'on sépare les 2 bandes l'une de l'autre.

Les résultats des mesures de la TMF et de la TB sont regroupés dans le Tableau I suivant :

Latex	TMF	TB
Exemple 2 (Rapport polymères mous/polymères durs = 2,3)	< 0°C	> 50°C
Exemple 3 (Rapport polymères mous/polymères durs = 1,5)	< 0°C	> 50°C
Exemple 4 (Rapport polymères mous/polymères durs = 0,66)	< 0°C	> 50°C
Exemple Comparatif : Latex Core / Shell US 5,306,743 (Exemples 2,3,4)	0 C	40°C
Exemple Comparatif : Latex Core / Shell US 5,306,743 (Exemple 6)	12°C	55°C

5

TABLEAU I

Il apparaît à la lecture du tableau que les films préparés en mettant en œuvre le procédé selon l'invention qui utilise des latex de polymères préparés directement par le procédé décrit plus haut ont tous

10

des températures TMF basses, à savoir inférieures à 0°C, et des températures TB élevées, à savoir supérieures à 50°C. La différence de température entre TMF et TB est donc, dans tous les cas, supérieure à 50°C pour les films préparés par le procédé selon l'invention à partir de ces latex.

Les films préparés par un procédé non conforme à l'invention utilisant des latex de polymères tels que représentés par le document US-A-5 603 743 ne présentent pas simultanément une TMF inférieure à 0°C et une TB supérieure à 50°C et la différence de température entre TMF et TB qui atteint au maximum 43°C, n'est jamais supérieure à 50°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un film ou
5 d'un revêtement sur un substrat solide, comprenant au moins une étape d'application sur le substrat, d'une dispersion aqueuse de particules de polymères, constituée d'un mélange d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs et d'autre part d'un ou de
10 plusieurs homopolymères et/ou copolymères statistiques ; ou d'une composition de revêtement contenant ladite dispersion aqueuse.

2. Procédé selon la revendication 1 dans
15 laquelle le film ou revêtement a une Température Minimale de Filmification TMF inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C ; et une température de « Blocking » TB supérieure d'au moins
20 50°C à la TMF.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le ou les copolymères à blocs représentent de 10 % à 90 %, de préférence de 40 % à
25 80 % du total des polymères de la dispersion, et le ou les homopolymères et/ou copolymères statistiques représentent de 0,1 à 60 % du total des polymères de la dispersion.

30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la dispersion présente un rapport en masse polymère(s) mou(s) ayant

une température de transition vitreuse T_v inférieure ou égale à 10°C / polymère(s) dur(s) ayant une température de transition vitreuse T_v supérieure ou égale à 50°C, dans une plage de 0,3 à 3, de préférence de 0,5 à 1,5 ;
5 lesdits polymères pouvant être sous la forme d'un copolymère statistique ou d'un homopolymère isolé, séparé, indépendant, ou constituant un bloc d'un copolymère à blocs.

10 5. Procédé selon la revendication 1 dans laquelle le mélange comprend un copolymère tribloc A-B-A' ou dibloc A-B, un homopolymère ou copolymère statistique C, et éventuellement un homopolymère ou copolymère statistique D.

15 6. Procédé selon la revendication 5 dans laquelle les blocs A, B, et A' sont des homopolymères ou des copolymères, notamment statistiques.

20 7. Procédé selon la revendication 5 dans laquelle C est constitué du ou des mêmes monomères que B, et D est constitué du ou des mêmes monomères que A ou A'.

25 8. Procédé selon la revendication 5 dans laquelle le copolymère bloc A-B-A' ou A-B représente entre 10 et 90% du total des polymères de la dispersion, C représente entre 0,1% et 40% du total des polymères de la dispersion, et D s'il est présent,
30 représente entre 0,1% et 40% du total des polymères de la dispersion.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle la dispersion comprend :

- 5 - 40 à 70% d'un copolymère blocs comprenant au moins un bloc de T_v inférieure ou égale à 0°C , et au moins un autre bloc de T_v supérieure ou égale à 50°C ;
- 20 à 40% d'un polymère de T_v supérieure ou égale à 50°C ;
- 10 - 0 à 20% d'un polymère de T_v inférieure ou égale à 0° .

10. Procédé selon la revendication 9 dans laquelle le copolymère à blocs est un copolymère à blocs poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) / poly(acrylate de butyle) (PABu) / poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ; le polymère de T_v supérieure à 50°C est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ; et le polymère de T_v inférieure ou égale à 0°C est le poly(acrylate de butyle) (PABu).

11. Procédé selon la revendication 10 dans laquelle la dispersion présente la composition suivante :

- 25 - 75% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 65% Abu / 35%MAM ;
- 4% de PMMA ;
- 30 - 21% de PABu.

12. Procédé selon la revendication 10 dans laquelle la dispersion présente la composition suivante :

- 5 - 71% de copolymère à bloc
Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de
butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) - PABu 72% /
PMMA 28% ;
- 20% de PMMA ;
- 10 - 9% de PABu.

13. Procédé selon la revendication 10 dans laquelle la dispersion présente la composition suivante :

- 15 - 65% de copolymère à bloc
Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de
butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 53% ABu /
47% MAM ;
- 5% de PABu ;
- 20 - 30% de PMMA.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la dispersion aqueuse de particules de polymères est obtenue
25 directement par un procédé comprenant plusieurs étapes de polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, réalisées dans un milieu de polymérisation dispersé comprenant une phase aqueuse liquide continue et une phase
30 organique liquide, dans lequel au moins une des étapes

est une étape de polymérisation radicalaire contrôlée et au moins une des étapes est une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

5 15. Procédé selon la revendication 14 dans laquelle le ou lesdits monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire sont choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire.

10 16. Procédé selon la revendication 15 dans laquelle lesdits monomères sont choisis parmi les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques, oléfiniques, et allyliques.

15 17. Procédé selon la revendication 16, dans laquelle les monomères vinyliques sont choisis parmi, l'acide (meth) acrylique, les (méth)acrylates notamment les (méth)acrylates d'(alkyle), les monomères
20 vinylaromatiques, les esters vinyliques, les (meth)acrylonitriles, les (meth)acrylamides et les mono et di(alkyle)(méth)acrylamides, l'acide maléique, l'anhydride maléique et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 dans laquelle au cours de la ou des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée on prépare le ou les copolymères à blocs tel qu'un
30 copolymère à bloc A-B-A' ou dibloc A-B, et lors de la ou de chacune des étapes de polymérisation radicalaire

classique, conventionnelle, on prépare un homopolymère ou un copolymère statistique tel que C ou D.

19. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes dans lequel la composition de revêtement est une peinture ; une composition pour le revêtement des textiles, du cuir, ou des non tissés ; une composition pour le revêtement du papier ; une composition adhésive.

10

20. Film ou revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 ayant une TMF inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de
15 préférence encore inférieure ou égale à 0°C ; et dont la température de « blocking » TB est supérieure d'au moins 50°C à la TMF.

21. Utilisation de la dispersion aqueuse
20 telle que définie dans selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans des peintures ; des compositions, formulations pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; des compositions, formulations, d'adhésifs ; des compositions pour le
25 revêtement du papier.