(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 945 539**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 53234**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 F 265/02*** *(2006.01), C 08 F 257/02, 255/02, 214/06, 2/18*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 15.05.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 19.11.10 Bulletin 10/46.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PASCAL THIERRY et BRECHARD BRUNO.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

(54) PROCEDE DE PREPARATION EN SUSPENSION D'UN PVC GREFFE SUR ELASTOMERE.

(57) L'invention concerne le domaine de la fabrication du PVC. Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère comprenant des monomères chlorure de vinyle polymérisés et greffées sur des monomères acryliques, styréniques et/ou éthyléniques polymérisées sous la forme d'un élastomère.

FR 2 945 539 - A1

Procédé de préparation en suspension d'un PVC greffé sur élastomère

L'invention concerne le domaine de la fabrication du polychlorure de vinyle (PVC). Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère comprenant des monomères chlorure de vinyle polymérisées et greffées sur des monomères acryliques, styréniques et ou éthyléniques polymérisées sous la forme d'un élastomère.

La fabrication de produits à base de PVC greffé sur élastomère acrylique est déjà largement décrite dans l'art antérieur. Les procédés comprennent deux étapes distinctes. La première étape porte sur la préparation d'une émulsion de polymère acrylique dans l'eau, généralement conduite par polymérisation en émulsion ou par un procédé d'émulsification ultérieur à une polymérisation en masse ou en solution. La seconde étape est destinée à réaliser la polymérisation du CVM en présence de l'émulsion de polymère acrylique. Deux voies d'accès se différentiant par les processus réactionnels mis en jeux sont envisageables pour mener à bien cette seconde étape : une réaction en suspension dans l'eau ou une réaction en émulsion dans l'eau. Les conditions opératoires de la seconde étape sont définies de manière à assurer, d'une part, la formation du PVC, et d'autre part, un greffage du PVC sur l'émulsion initiale de polymère acrylique. Cette notion de greffage implique qu'une fraction des grains de suspension ou des particules d'émulsion, constitutifs du produit de la seconde étape, sont individuellement formés d'un mélange de PVC et de polymère acrylique.

L'examen des travaux antérieurs révèle que les premières descriptions de procédé permettant la fabrication de PVC greffé sur élastomère s'appuient sur une polymérisation du CVM en procédé suspension. L'incorporation d'un polymère acrylique sous forme d'émulsion dans l'eau est réalisée aux cours des phases initiales de chargement du réacteur de polymérisation. Ces procédés sont illustrés dans les brevets US 4,981,907, US 5,185,406 et US 5,232,991.

La démarche basée sur une polymérisation du CVM en procédé émulsion avec addition initiale d'un polymère acrylique sous forme d'émulsion fait l'objet de descriptions plus récentes illustrées, par exemple, par la demande publiée sous le

numéro EP 0647 663. Ce procédé s'inspire des protocoles de synthèses classiques de la polymérisation en émulsion sur semence qui sont commentés dans les ouvrages généraux sur la préparation des polymères en phase dispersée dans l'eau, tels que « Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers » de P.A. Lovell et M.S. El-Aasser (Wiley).

Dans le cas particulier des procédés suspension, les protocoles de synthèse comportent un ingrédient de type polyélectrolyte (par exemple un sel de métal divalent) qui permet de provoquer la coagulation de l'émulsion polyacrylique avant ou pendant l'étape de polymérisation des monomères de chlorure de vinyle (CVM). Cet ingrédient spécifique est ajouté dans la charge initiale de l'autoclave. Outre cette particularité, le procédé reprend les ingrédients classiques (principalement: colloïdes, agents régulateurs de pH et amorceur radicalaire) et les conditions usuelles de la polymérisation du CVM en suspension. Une description détaillée de ce type de procédé est fournie dans l'ouvrage intitulé « Encyclopedia of PVC » Volume 1 édité par L.I. Nass et C.A. Heiberger (Marcel Dekker). Le produit obtenu au terme de la réaction présente les caractéristiques d'une bouillie de PVC, c'est à dire qu'il est formé de grains de polymère de diamètre moyen compris entre 100 et 300 µm dispersés dans l'eau. Ce produit peut donc être isolé via les technologies standards de finition d'une suspension de PVC, comportant par exemple une phase de filtration par centrifugation et une phase de séchage par chauffage sous pression réduite. Les méthodes de mise en oeuvre de ces PVC greffés sur élastomères acryliques fabriqués par voie de suspension sont analogues à celle des grades PVC suspension standards (homopolymères ou copolymères). D'une manière générale, ces méthodes correspondent aux diverses techniques d'extrusion, du calandrage ou d'injection qui permettent d'accéder à des objets semi-manufacturés (tubes, profilés, plaques, feuilles, films, pièces moulées).

L'obtention de PVC greffé sur élastomère par voie de suspension présente un intérêt industriel majeur puisque la plus grande partie (environ 80%) des résines PVC consommées sur le marché mondial correspondent à des grades suspension.

La présente invention vise notamment à palier deux inconvénients des procédés de greffage en suspension.

Le premier inconvénient concerne l'incorporation initiale de l'élastomère acrylique sous la forme d'une émulsion dans l'eau. Les émulsions dans l'eau, plus communément appelées latex, sont constituées de particules élémentaires de polymères de diamètres typiquement inférieurs à 5 µm dont la dispersion homogène dans l'eau est stabilisée par des tensioactifs ioniques ou non-ioniques. La teneur en matière sèche ou extrait sec des émulsions est généralement comprise entre 30 et 50% en poids. Un défaut bien connu de la manipulation des latex résulte de leur instabilité mécanique ou thermique qui peut poser des problèmes lors d'une utilisation sur les ateliers de fabrication (phases de vidange, de stockage, de pompage ou de chargement) ou lors d'un transport vers un autre atelier. En effet, une coagulation du latex peut être observée sous l'influence d'une contrainte de cisaillement, lors d'un séjour à une température trop élevée ou lors d'une congélation. A ce problème d'instabilité s'ajoute la présence d'une fraction importante d'eau, comprise entre 70 et 50% en poids, qui vient grever les coûts de transport. Enfin, l'utilisation d'un latex peut nécessiter une modification des outils de fabrication puisque, sur majorité des ateliers industriels, ce latex n'est pas utilisé tel quel mais subit un traitement de séchage pour permettre d'isoler et de vendre le produit élastomère sous forme de poudre.

Le second inconvénient réside dans la coagulation du latex d'élastomère acrylique avant ou pendant l'étape de polymérisation du CVM. Cette coagulation du latex est nécessaire pour former des agrégats de particules élémentaires de taille définie ce qui permet, d'une part, d'éviter la présence dans la bouillie finale de grains ultra-fins (< 10 µm) qui sont préjudiciables à la filtration par centrifugation, et d'autre part, d'assurer le contrôle de la distribution en taille et de la morphologie des grains de résine greffée. Ce processus de coagulation, provoquée par l'ajout initial d'un polyélectrolyte, est difficilement reproductible car il dépend de la stabilité du latex, laquelle varie selon son histoire thermomécanique et les conditions opératoires de la polymérisation (agitation, température, autres ingrédients présents, pH du milieu). De plus, il est généralement admis qu'une coagulation de latex dans un réacteur présente un risque quant à la formation de dépôt de polymère sur les parois ou sur le mobile d'agitation ce qui est pénalisant vis à vis de la productivité. Ce processus de

coagulation peut également entraîner des problèmes liés aux effluents aqueux contenant un métal divalent (Ca, Al, Mg…).

Le procédé objet de l'invention vise à résoudre les inconvénients des procédés cités-ci-dessus notamment en remplaçant l'étape consistant à introduire l'élastomère acrylique sous la forme d'une émulsion dans l'eau, par une étape consistant à introduire l'élastomère acrylique sous la forme d'une poudre pouvant être obtenue par atomisation d'une émulsion d'élastomère.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un polymère greffé, ledit polymère comprenant des monomères de chlorure de vinyle polymérisés et des monomères acryliques, styrèniques et/ou éthyléniques polymérisés sous la forme d'élastomère, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) charger dans un réacteur de l'eau et au moins un colloïde protecteur, puis

(b) ajouter sous agitation un élastomère acrylique, styrénique et/ou éthylénique sous forme de poudre, pour obtenir une dispersion, puis

(c) ajouter un initiateur capable de former des radicaux libres, soluble dans le chlorure de vinyle, et des monomères chlorure de vinyle avec éventuellement d'autres monomères pouvant être copolymérisés avec les monomères chlorure de vinyle, pour obtenir une suspension et

(d) chauffer le milieu réactionnel à une température allant de 50°C à 80°C avant, pendant ou après l'étape (c) pour obtenir ledit polymère.

L'incorporation d'un élastomère sous forme de poudre et de préférence sous forme de poudre sèche, dans le procédé de fabrication en suspension objet de l'invention permet d'éviter les désavantages inhérents à l'utilisation d'une émulsion de latex d'élastomère dans l'eau : problème d'instabilité thermomécanique des latex, transport éventuel d'un produit comportant une fraction d'eau importante, risque d'encroûtement du réacteur de polymérisation du CVM.

Le procédé objet de l'invention présente, en outre, les avantages suivants : utilisation du produit élastomère conditionné dans sa forme poudre commerciale, plus grande reproductibilité due à la suppression de l'étape de coagulation lors de la fabrication de la résine greffée.

L'élastomère acrylique, styrénique et/ou éthylénique sous forme de poudre, ajouté à l'étape (b) présente une granulométrie moyenne comprise entre 10 et 200 µm. Cet élastomère sous forme de poudre peut être obtenu par atomisation d'un latex d'élastomère. Les technologies de séchage par atomisation sont couramment employées à l'échelle industrielle pour obtenir des poudres d'élastomères, lesquelles sont ensuite utilisées pour réalisées des formulations à base de différents polymères thermoplastiques. L'élastomère sous forme de poudre est formé de grains dont les tailles moyennes sont comprises entre 10 et 200 µm selon le type d'atomiseur utilisé (pulvérisation à buse ou à turbine) et ses conditions de fonctionnement. Ces grains peuvent ensuite subir une étape de broyage afin d'obtenir une granulométrie satisfaisante. De préférence, le latex d'élastomère est obtenu par polymérisation de monomères acrylique, styrénique et/ou éthylénique en émulsion dans l'eau.

Par « élastomère », on entend au sens de la présente invention un polymère ou co-polymère présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 0°C. Un tel polymère ou co-polymère présente de préférence un module de Young, mesuré à la température d'utilisation, compris entre 10 000 Pa et 100 000 000 Pa, et, de préférence, compris entre 50 000 Pa et 10 000 000 Pa.

Parmi les élastomères pouvant être utilisés au cours de l'étape (b), nous pouvons citer comme exemples non exclusifs, le polybutadiène, le poly isoprène, le poly chloroprène et leurs versions hydrogénées, le polyisobutylène, les copolymères à blocs du polybutadiène et de l'isoprène avec le styrène, ainsi que leurs versions hydrogénées comme le poly styrène-b-butadiène (SB), le poly styrène-b-butadiène-b-styrène (SBS), le poly styrène-b-isoprène-b-styrène (SIS), les poly styrène-b-(isoprène-stat-butadiène)-b-styrène ou poly styrène-b-isoprène-b-butadiène-b-styrène (SIBS), le SBS hydrogéné (SEBS), le poly styrène-b-butadiène-b-méthyl méthacrylate (SBM), ainsi que sa version hydrogénée (SEBM), le poly méthylméthacrylate-b-acrylate de butyle-b-méthyl méthacrylate (MAM), le poly styrène-b-acrylate de butyle-b-styrène (SAS), les copolymères statistiques du butadiène avec le styrène (SBR) et l'acrylonitrile (NBR) et leurs versions hydrogénées, les caoutchoucs butyle ou halogénés, les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères d'éthylène-propylène et d'éthylène-propylène-diène (EPDM), les copolymères de l'éthylène avec des monomères acryliques et vinyliques comme les copolymères

d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène, acétate de vinyle, et anhydride maléique, disponibles auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale OREVAC®, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, anhydride maléique, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, ester acrylique fonctionnel comme l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, disponibles auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale LOTADER®, des polymères ou copolymères acryliques souples comme les résines à base d'esters acryliques telles que le polyacrylate de butyle et ses copolymères avec le styrène, ou d'autres monomères acryliques ou vinyliques, ainsi que leurs mélanges.

Les élastomères peuvent notamment être choisis parmi les produits suivants :

- les dérivés acryliques commercialisés par la société ARKEMA sous les dénominations commerciales Durstrength® 200, 320, 340 et 360, les dérivés acryliques commercialisés par la société Rohm & Haas sous les dénominations commerciales Paraloid® KM342, KM342B, KM361, KM370 et KM1, les dérivés acryliques commercialisés par la société KANEKA sous les dénominations commerciales FM22® et FM 50®,

- les dérivés acryliques styrène commercialisés par la société ARKEMA sous les dénominations commerciales Clearstrength® W300,

- les MBS commercialisés par la société ARKEMA sous les dénominations commerciales Clearstrength® C140, C320, C223, C859, et C303H ; les MBS commercialisés par la société Rohm & Haas sous les dénominations commerciales Paraloid® BTA 702S, 707, 717, 730, 736S, et 780S ; et les MBS commercialisés par la société Kaneka sous les dénominations commerciales Kane Ace® B11A, 22, 28A, 38A, et 56.

La dispersion aqueuse comprenant l'eau, le colloïde, et l'élastomère obtenue à l'issue de l'étape (b) est utilisée pour la polymérisation en suspension des monomères chlorure de vinyle, au cours de l'étape (c). Au cours de cette étape on ajoute l'initiateur capable de former des radicaux libres, et les monomères chlorure de vinyle avec éventuellement d'autres monomères pouvant être copolymérisés avec le chlorure de vinyle. On peut également ajouter de l'eau. L'ordre dans lequel ces composants sont ajoutés peut varier.. Avant, pendant ou après cette addition, le milieu réactionnel est chauffé à une température allant de 50°C à 80°C. De préférence, cette étape (c) est conduite sous agitation, et de manière tout à fait

préférée, l'agitation commence avant l'ajout des monomères de chlorure de vinyle, et se poursuit pendant toute l'étape (c).

Au cours de la polymérisation, 1 à 5 parties en poids, de préférence 1 à 3 parties en poids d'eau sont mises en œuvre par partie en poids de chlorure de vinyle ou de mélange comprenant des monomères de chlorure de vinyle.

La proportion d'élastomère contenue dans le polymère greffé conforme à l'invention pourra aisément être ajustée par l'homme du métier en faisant varier, soit la quantité de poudre d'élastomère chargée dans l'étape (b), soit la quantité de monomères de chlorure de vinyle mis en œuvre au cours de l'étape (c). De préférence, le polymère obtenu selon le procédé objet de l'invention comprendra 15 à 70% en poids par rapport au poids total du polymère, de monomères acryliques, styréniques et/ou éthyléniques.

De préférence, les monomères pouvant être copolymérisés avec le chlorure de vinyle sont choisis parmi l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle, les esters vinylisotridécanoïques, le chlorure de vinylidène, les ethers vinyliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide acrylique et l'acide methacrylique et leurs mono et diesters avec des alcools aliphatiques comprenant 1 à 10 atomes de carbone, l'anhydride maléique, l'imide maléique, les produits issus de la N-substitution de ceux-ci, avec des groupements aromatiques ou cycloaliphatiques. De préférence, lesdits monomères sont choisis parmi l'acétate de vinyle et les methacrylates.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on ajoute au cours de l'étape (a) un agent précipitant choisi parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux et les sels d'acides organiques et inorganiques. Cet ajout permet d'éviter qu'une émulsion d'élastomère ne soit formée ou reconstituée lors de l'étape (b), consistant en l'ajout de l'élastomère sous forme de poudre. Cet agent précipitant peut par exemple être choisi parmi le sulfate de magnésium, le chlorure de calcium, l'acétate de calcium, le chlorure de baryum, le nitrate de baryum, le chlorure d'aluminium, le sulfate de potassium aluminium. L'agent précipitant est en général utilisé en solution aqueuse jusqu'à une teneur de 20%.

L'initiateur capable de former des radicaux libres, soluble dans le chlorure de vinyle, est de préférence un peroxyde ou un composé azo, présentant une demi-vie de 1 à 20 heures à la température de polymérisation. On peut citer à titre de peroxydes, les peroxydes de dialkyle, de diacyle, et de diaroyle ; les peroxydicarbonates et les peresters. Des exemples d'initiateurs azo sont le azobisisobutyronitrile et le azobisdiméthylvaléronitrile. Si nécessaire, des agents réducteurs peuvent aussi être ajoutés. Les initiateurs peuvent être utilisés seuls ou en mélange à des concentrations allant de préférence de 0,01 à 1% en poids par rapport au poids des monomères de chlorure de vinyle.

En tant que colloïde protecteur on utilise de préférence un colloïde protecteur choisi parmi les polyacétate de vinyle partiellerment hydrolysés et les dérivés cellulosiques, de préférence l'hydroxypropylmethyl cellulose

Le procédé objet de l'invention peut comprendre des étapes supplémentaires.

Ainsi, au cours de l'étape (c), avant l'ajout du monomère chlorure de vinyle, un vide peut être créé pour éliminer l'oxygène présent.

- à l'issue de l'étape (d) on peut prévoir une étape supplémentaire de maintien du milieu réactionnel à une température constante jusqu'à une conversion fixée. Cette conversion est définie, par exemple, sur la base d'une durée de réaction, d'un bilan calorifique ou d'une baisse de pression comprise généralement entre –0.1 et –5bars par rapport à la pression initiale en monomère de chlorure de vinyle à la température de réaction. La conversion fixée est généralement comprise entre 45 à 90%, et de préférence de 70% à 80% en poids par rapport au monomère chlorure de vinyle utilisé.

- à l'issue de l'étape (d), on peut prévoir une étape de dégazage et d'évaporation des monomères de chlorure de vinyle résiduels.

Le produit obtenu par le procédé objet de l'invention à l'issue de l'étape (d) présente les caractéristiques d'une bouillie de PVC, c'est à dire qu'il est formé de grains de polymère de diamètre moyen compris entre 100 et 300 µm dispersés dans l'eau. Ce produit peut être isolé via les technologies standards de finition d'une suspension de PVC, comportant par exemple une phase de filtration par centrifugation et une phase de séchage par chauffage sous pression réduite. On obtient alors une poudre composée de grains de diamètre moyen compris entre 100 et 500 µm, de préférence entre 100 et 300µm.

Les méthodes de mise en oeuvre du PVC greffés sur élastomères fabriqués selon le procédé objet de l'invention sont analogues à celle des grades PVC suspension standards (homopolymères ou copolymères). D'une manière générale, ces méthodes correspondent aux diverses techniques d'extrusion, du calandrage ou d'injection qui permettent d'accéder à des objets semi-manufacturés (tubes, profilés, plaques, feuilles, films, pièces moulées).

Les copolymères obtenus par le procédé objet de l'invention présentent de bonnes propriétés de coulabilité et une masse volumique importante.

Ils peuvent être mis en œuvre sous forme pure ou en mélange avec un grade standard de PVC, sans plastifiant ou avec une proportion réduite de plastifiant, pour la fabrication d'objets semi-rigides ou souples à base de PVC. Il est ainsi possible d'utiliser le produit obtenu selon le procédé de l'invention pour des applications PVC semi-rigides ou souples, sans ajout de plastifiant ou avec une faible proportion de plastifiant par rapport à une formulation contenant un grade standard de PVC suspension ou émulsion (homopolymère ou copolymère). Le produit obtenu selon le procédé de l'invention présente également des avantages en termes de compromis Dureté Shore/ Vicat et de stabilité en température par rapport aux formulations connues contenant des plastifiants.

Ils peuvent être utilisés comme modifiant choc dans les formulations de PVC.

Exemples

Exemple 1 : PVC greffé sur acrylique obtenu par un procédé en suspension utilisant une poudre atomisée d'élastomère / Taux d'acrylique = 17%

Dans un autoclave de 30 litres équipé d'un mobile d'agitation de type Impeller®, on introduit 11 litres d'eau dé-ionisée à température ambiante. On ajoute 2.82 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 88% de taux d'hydroxyle (Gohsenol GH20® de Nippon Gohsei), 2.50 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 72% de taux d'hydroxyle (Alcotex B72® de Synthomer), 1.26 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 55% de taux d'hydroxyle (Polivic S404W® de 3V Sigma) et 14 g de chlorure de calcium. On ferme l'autoclave. On porte la vitesse d'agitation à 100 tours/minute et on introduit en 5 minutes 1011 g de poudre d'élastomère acrylique à base de polyacrylate de butyle (Durastrength D340® d'Arkema) qui sont mis en

dispersion pendant 5 minutes. On ajoute ensuite 7.79 g d'une émulsion à 60% en poids dans l'eau de peroxydicarbonate de 2-éthyl-héxyl (Luperox 226EN60® d'Arkema). On augmente la vitesse d'agitation à 330 tours/minute et on tire sous vide sous une pression de 0.04 bars pendant 30 minutes. On charge 7 kg de CVM. On laisse sous agitation pendant 25 minutes à température ambiante. On porte ensuite la température du milieu réactionnel à 56.5°C en chauffant l'autoclave par l'intermédiaire de sa double-enveloppe selon une rampe de chauffe à 2°C/min. Après une durée de 30 minutes à la température de 56.5°C, on injecte une quantité de 2.72 litres d'eau à débit constant sur une durée de 240 minutes. La réaction est poursuivie jusqu'à une baisse de pression de – 1 bar par rapport à la pression initiale de CVM à la température de 56.5°C. A ce niveau de baisse de pression, l'autoclave est refroidi à 50°C par injection d'eau à 18°C dans la double-enveloppe. La durée totale de réaction depuis la fin de rampe de chauffe jusqu'à –1 bars est de 350 minutes. A 50°C et sous une agitation réduite à 250 tours/min, le CVM est dégazée puis l'autoclave est mis sous vide dynamique pendant 4 heures pour éliminer le CVM résiduel.

On récupère ainsi 19.590 kg de bouillie de suspension. La bouillie est essorée et séchée sur lit fluidisé pendant 48 heures à température ambiante. Le poids de résine greffé après séchage est de 5.870 kg. Le diamètre moyen des grains de suspension, mesuré au granulomètre Malvern MasterSizer 2000, s'élève à 430 µm.

Exemple 2 : PVC greffé sur acrylique obtenu par un procédé en suspension utilisant une poudre atomisée d'élastomère / Taux d'acrylique = 17%

Dans un autoclave de 30 litres équipé d'un mobile d'agitation de type impeller, on introduit 11 litres d'eau dé-ionisée à température ambiante. On ajoute 5.64 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 88% de taux d'hydroxyle (Gohsenol GH20® de Nippon Gohsei), 5 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 72% de taux d'hydroxyle (Alcotex B72® de Synthomer), 1.26 g de colloïde à base d'alcool polyvinylique à 55% de taux d'hydroxyle (Polivic S404W® de 3V Sigma) et 14 g de chlorure de calcium. On ferme l'autoclave. On porte la vitesse d'agitation à 100 tours/minute et on introduit en 5 minutes 1011 g de poudre d'élastomère acrylique à base de polyacrylate de butyle (Durastrength D340® d'Arkema) qui sont mis en dispersion pendant 5 minutes. On ajoute ensuite 10.5 g d'une émulsion à 60% en

poids dans l'eau de peroxydicarbonate de 2-éthyl-héxyl (Luperox 226EN60® d'Arkema). On augmente la vitesse d'agitation à 330 tours/minute et on tire sous vide sous une pression de 0.04 bars pendant 30 minutes. On charge 7 kg de CVM. On laisse sous agitation pendant 25 minutes à température ambiante. On porte ensuite la température du milieu réactionnel à 56.5°C en chauffant l'autoclave par l'intermédiaire de sa double-enveloppe selon une rampe de chauffe à 2°C/min. Après une durée de 30 minutes à la température de 56.5°C, on injecte une quantité de 2.30 litres d'eau à débit constant sur une durée de 230 minutes. La réaction est poursuivie jusqu'à une baisse de pression de – 1 bar par rapport à la pression initiale de CVM à la température de 56.5°C. A ce niveau de baisse de pression, l'autoclave est refroidi à 50°C par injection d'eau à 18°C dans la double-enveloppe. La durée totale de réaction depuis la fin de rampe de chauffe jusqu'à –1 bars est de 264 minutes. A 50°C sous une agitation réduite à 250 tours/min, le CVM est dégazée puis l'autoclave est mis sous vide dynamique pendant 4 heures pour éliminer le CVM résiduel.

On récupère ainsi 19.220 kg de bouillie de suspension. La bouillie est essorée et séchée sur lit fluidisé pendant 48 heures à température ambiante. Le poids de résine greffé après séchage est de 5.920 g. Le diamètre moyen des grains de suspension, mesuré au granulomètre Malvern MasterSizer 2000, s'élève à 263 µm.

Revendications :

1. Procédé de préparation d'un polymère greffé, ledit polymère comprenant des monomères de chlorure de vinyle polymérisés et des monomères acryliques, styrèniques et/ou éthyléniques polymérisés sous la forme d'élastomère, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) charger dans un réacteur de l'eau et au moins un colloïde protecteur, puis

(b) ajouter sous agitation, un élastomère acrylique, styrénique et/ou éthylénique sous forme de poudre, pour obtenir une dispersion, puis

(c) ajouter un initiateur capable de former des radicaux libres, soluble dans le chlorure de vinyle, et des monomères chlorure de vinyle avec éventuellement d'autres monomères pouvant être copolymérisés avec les monomères chlorure de vinyle, pour obtenir une suspension, et

(d) chauffer le milieu réactionnel à une température allant de 50°C à 80°C avant, pendant ou après l'étape (c) pour obtenir ledit polymère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au cours de l'étape (a) un agent précipitant choisi parmi les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux et les sels d'acides organiques et inorganiques.

3. Procédé selon la revendications 2, caractérisé en ce que l'agent précipitant est choisi parmi le sulfate de magnésium, le chlorure de calcium, l'acétate de calcium, le chlorure de baryum, le nitrate de baryum, le chlorure d'aluminium, et le sulfate de potassium aluminium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élastomère acrylique, styrénique et/ou éthylénique sous forme de poudre, ajouté à l'étape (b) a été obtenu par atomisation d'un latex dudit élastomère.

5. Procédé selon selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le latex dudit élastomère est obtenu par polymérisation de monomères acrylique, styrénique et/ou éthylénique en émulsion dans l'eau.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit polymère greffé comprend 15 à 70% en poids par rapport au poids total du polymère de monomères acryliques, styrèniques et/ou éthyléniques.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les monomères pouvant être copolymérisés avec le chlorure de vinyle sont choisis parmi l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle, les esters vinylisotridécanoïques, le chlorure de vinylidène, les ethers vinyliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide acrylique et l'acide methacrylique et leurs mono et diesters avec des alccols aliphatiques comprenant 1 à 10 atomes de carbone, l'anhydride maléique, l'imide maléique, les produits issus de la N-substitution de ceux-ci, avec des groupements aromatiques ou cycloaliphatiques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que au cours de l'étape (c), avant l'ajout du monomère chlorure de vinyle, un vide est créé pour éliminer l'oxygène présent.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, l'initiateur capable de former des radicaux libres est choisi parmi les peroxydes de dialkyle, de diacyle, et de diaroyle, les peroxydicarbonates, les peresters, le azobisisobutyronitrile et le azobisdiméthylvaléronitrile.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le colloïde protecteur est choisi parmi les polyacétate de vinyle partiellerment hydrolysés et les dérivés cellulosiques, de préférence l'hydroxypropylmethyl cellulose.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 722547
FR 0953234

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	EP 2 067 795 A1 (FORMOSA PLASTICS CORP [TW]) 10 juin 2009 (2009-06-10) * revendications 1,9; exemple 9 * -----	1,5-10	C08F265/02 C08F257/02 C08F255/02 C08F214/06
X	DATABASE WPI Week 200933 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-F98495 XP002554086 & CN 101 376 681 A (TAIWAN PLASTICS IND CO LTD) 4 mars 2009 (2009-03-04) * abrégé; exemple 9 * -----	1,4-10	C08F2/18

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C08F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
10 novembre 2009	Degrendel, Magali

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0953234 FA 722547

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-11-2009
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2067795 A1	10-06-2009	AUCUN	
CN 101376681 A	04-03-2009	AUCUN	

EPO FORM P0465