

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 22108

(54) Colles à prise rapide à base de latex aqueux de polyacétate de vinyle plastifié et leur procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 J 3/14.

(22) Date de dépôt..... 16 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Luc Schuppiser et Jean-Claude Daniel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michelle Lepere, Rhône-Poulenc, service brevets chimie et polymères,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

COLLES A PRISE RAPIDE A BASE DE LATEX
AQUEUX DE POLYACETATE DE VINYLE PLASTIFIE

05 L'invention a pour objet des colles à prise rapide pour papiers et cartons, à base de latex aqueux de polyacétate de vinyle plastifié. L'invention concerne également un procédé de préparation desdites colles.

10 On connaît des colles pour papiers et cartons, à base de latex aqueux de polyacétate de vinyle contenant de l'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur, et d'agents de plastification internes ou externes ; mais ces colles possèdent des temps de prise beaucoup trop élevés pour pouvoir être utilisées sur les machines automa-
tiques actuelles.

15 Sur ces machines sont utilisées généralement des colles de type "Hot Melt", c'est-à-dire des mélanges de résines, qui sont appliqués sur les papiers ou cartons à l'état fondu. Cependant, de telles colles nécessitent un stockage à température élevée, peuvent être dégradées lors du stockage et de la mise en oeuvre par le chauffage nécessaire à leur fusion et leur manipulation peut être
20 dangereuse à cause du risque de projection de matière en fusion.

Les colles, objet de l'invention, ne présentent pas ces inconvénients, elles peuvent être utilisées sur les machines automatiques actuelles, ne sont pas à l'état fondu et par suite ne présentent aucune précaution de stockage et aucun risque de manipulation.

25 Ce sont des colles à base de latex aqueux d'homopolymère d'acétate de vinyle, contenant au moins un alcool polyvinylique comme colloïde protecteur et plastifié, caractérisées en ce que le latex a une concentration en matières sèches comprise entre 50 et 70 % en poids, l'homopolymère d'acétate de vinyle a une masse
30 moléculaire en poids comprise entre 10.000 et 100.000, le ou les alcools polyvinyliques représentent 0,5 à 3 % en poids du polymère et l'agent de plastification représente 1 à 30 % en poids du polymère et en ce que leur temps de prise est inférieur à 10 secondes.

Dans les latex, base des colles, la concentration en matières
35 sèches est comprise entre 50 à 70 % en poids, et de préférence entre 55 et 65 % en poids.

Le ou les alcools polyvinyliques présents dans le latex en quantités comprises entre 0,5 et 3 % et de préférence entre 0,75 et

1,5 % en poids par rapport au polymère, sont choisis parmi les alcools polyvinyliques possédant une viscosité mesurée sur une solution aqueuse à 4 % en poids, de 2 à 50 mPa.s. et un indice d'ester de 80 à 180 et de préférence de 100 à 150.

Quant à l'agent de plastification, qui représente 1 à 30 % en poids et de préférence 2 à 20 % en poids du polymère, il est seul ou en mélange et choisi parmi les plastifiants et agents de coalescence classiques du polyacétate de vinyle, tels que les phtalates d'alkyle (C_4-C_6) halogénés ou non, comme les phtalates de dibutyle, de diéthyle, de butylbenzyle, de trichloréthyle ; les phtalate, adipate et dibenzoate d'éthylène glycol, l'acétate de butylcarbitol, le glycolate de butyle, la triacétine de glycérol, les succinates, glutarates et adipates dipropyliques ou diisobutyliques, les phosphates de tricrésyle et de triphényle.

Le procédé de préparation des colles à prise rapide à base de latex aqueux de polyacétate de vinyle plastifié consiste à polymériser en émulsion de l'acétate de vinyle en présence d'au moins un alcool polyvinylique, puis à ajouter au moins un agent de plastification au latex formé et est caractérisé en ce que le milieu de polymérisation, dont le pH est compris entre 2,5 et 6, contient de l'eau, 40 à 65 % en poids du milieu d'acétate de vinyle, 1 à 10 % en poids du monomère d'au moins un agent limiteur de chaîne et 0,5 à 3 % en poids du mélange monomère-agent limiteur de chaîne d'au moins un alcool polyvinylique et en ce que l'agent de plastification représente 1 à 30% en poids du polymère formé.

La polymérisation est effectuée en émulsion, de façon en soi connue, en présence d'au moins un initiateur et éventuellement d'un ou plusieurs agents émulsifiants et/ou d'un ou plusieurs régulateurs de pH.

Suivant le procédé, l'acétate de vinyle est introduit dans le milieu de polymérisation, soit en totalité avant polymérisation ou en cours de polymérisation par fractions successives ou en continu, soit en partie avant polymérisation et l'autre partie en cours de polymérisation par fractions successives ou en continu.

L'agent limiteur de chaîne est représenté, entre autres par des hydrocarbures halogénés, tels que chlorure de méthylène, chloro-

forme, tétrachlorure de carbone, bromoforme, tétrabromure de carbone, dichloréthane, trichloréthane et de préférence par des mercaptans, tels que laurylmercaptan, dodécylmercaptan, aminophényl-
05 mercaptan. Il est introduit, seul ou en mélange, de toute façon connue en soi, telle que par exemple, en même temps que le monomère, soit simultanément, soit plus particulièrement en solution dans le monomère.

L'alcool polyvinylique mis en oeuvre, à raison de 0,5 à 3 % en
10 poids et de préférence 0,75 à 1,5 % en poids par rapport au mélange monomère-agent limiteur de chaîne, en tant que colloïde protecteur influe sur la stabilité de l'émulsion. Il possède une viscosité mesurée sur une solution aqueuse à 4 % en poids, comprise entre 2 et 50 mPa.s. et un indice d'ester compris entre 80 et 180 et de
15 préférence entre 100 et 150. Tout alcool polyvinylique classique répondant à ces caractéristiques peut être utilisé seul ou en mélange avec un autre alcool polyvinylique de caractéristiques différentes, mais comprises dans les limites données ci-dessus.

En tant qu'initiateur, on utilise de préférence des persulfates alcalins, des dérivés diazoïques hydrosolubles ou des systèmes redox à base d'eau oxygénée, de peroxydes organiques ou d'hydroperoxydes, seuls ou en mélange, dans des proportions de l'ordre de 0,05 à 4,5 % et de préférence 0,01 à 2 % en poids du ou des monomères. Il est introduit dans le milieu de polymérisation en
25 totalité avant polymérisation ou en cours de polymérisation par fractions successives ou en continu, ou encore en partie avant polymérisation, l'autre partie étant ajoutée en cours de polymérisation, par fractions successives ou en continu, particulièrement lorsque la durée de vie de l'initiateur à la température de polymé-
30 risation est faible.

Le ou les agents émulsifiants, qui assurent la stabilité du milieu réactionnel et du latex à obtenir, peuvent être anioniques et/ou non ioniques et sont des produits classiques de la polymérisation en émulsion.

35 Parmi les agents émulsifiants anioniques, peuvent être cités les sels d'acides gras ; les alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfonates, alkylsulfosuccinates, alkylphosphates alcalins ; les sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfonates d'éthers alkylphénol-

polyglycoliques ; les sels d'esters d'acides alkylsulfopolycarboxyliques ; les produits de condensation des acides gras avec les acides oxy-et amino-alcanesulfoniques ; les dérivés sulfatés des éthers polyglycoliques ; les esters sulfatés d'acides gras et de
05 polyglycols ; les alcanolamides d'acides gras sulfatés.

Parmi les agents émulsifiants non ioniques, sont à mentionner les esters gras de polyalcools, les alcanolamides d'acides gras, les polyoxydes d'éthylène, les copolyoxydes d'éthylène et de propylène, les alkylphénols oxyéthylénés, les alkylphénols oxyéthylénés
10 et sulfatés.

Les quantités d'agent(s) émulsifiant(s) à mettre en oeuvre sont de l'ordre de 0 à 2 % en poids par rapport au monomère et l'introduction est effectuée soit en totalité avant la polymérisation, soit en partie avant la polymérisation, la partie complé-
15 mentaire étant ajoutée au milieu réactionnel au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu, soit encore en totalité au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu, suivant le diamètre moyen des particules du latex à obtenir.

20 Le régulateur de pH, qui maintient le milieu de polymérisation à un pH de 2,5 à 6, est représenté notamment par une base telle que la soude ou l'ammoniaque et/ou par un tampon, tel que l'acétate de sodium ou le bicarbonate de sodium. Il est ajouté, seul ou en mélange, au milieu en totalité ou en partie avant la polymérisa-
25 tion, la partie complémentaire étant ajoutée au cours de la polymérisation, par fractions successives ou en continu, ou encore en totalité au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

La température de polymérisation, fonction de l'initiateur mis
30 en oeuvre et du polymère à obtenir, est généralement comprise entre 25 et 90°C.

Lorsque la polymérisation est terminée, un agent de plastification est ajouté au latex formé à raison de 1 à 30 % et de préférence 2 à 20 % en poids du polymère, pour obtenir une colle. Cet
35 agent de plastification, mis en oeuvre, seul ou en mélange, est choisi parmi les plastifiants et agents de coalescence classiques du polyacétate de vinyle, tels que les phtalates d'alkyle (C_4-C_6) halogénés ou non, comme les phtalates de dibutyle, de

diéthyle, de butylbenzyle, de trichloréthyle ; les phtalate, adipate et dibenzoate d'éthylène glycol, l'acétate de butylcarbitol, le glycolate de butyle, la triacétine de glycérol, les succinates, 05 glutarates, adipates dipropyliques ou diisolutyliques, les phosphates de tricrésyle et de triphényle.

Il est bien évident que l'on ne sort pas du domaine de l'invention, en ajoutant aux colles tous les adjuvants classiques, tels que solvants légers comme le chlorure de méthylène, charges comme 10 les carbonates alcalins, biocides, antimousses, etc...

Les colles pour papiers et cartons, à base de latex aqueux de polyacétate de vinyle plastifié, selon l'invention, sont utilisées dans les industries de l'emballage.

On donne, ci-après, à titre indicatif et non limitatif des 15 exemples de réalisation de l'invention, dans lesquels :

- les pourcentages sont en poids ;
- la viscosité de l'alcool polyvinylique est mesurée par écoulement dans un tube capillaire d'une solution aqueuse à 4 % en poids, à 20°C ;
- 20 - La viscosité du latex est mesurée à 23°C, au viscosimètre Brookfield, vitesse 50 t/mn ;
- La masse moléculaire en poids du polymère est mesurée par chromatographie sur gel ou par viscosimétrie ;
- Le temps de prise de la colle sous une charge de 20 g/cm est 25 le temps nécessaire pour que deux morceaux de cartons, à 280g/m² et d'indice COBB (30s) de 71g/m², collés préalablement par dépôt de 30 à 35 g de colle/m² de carton, avec un temps ouvert d'environ 3/10s et une force de collage de 400g/cm linéaire, ne se séparent plus lorsqu'on les soumet à une charge de 20 g/cm, à 20°C sous 65 % 30 d'humidité relative.

EXEMPLE 1

Dans un ballon de 4 litres muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, sont introduits successivement :

- 900 g d'eau déminéralisée ;
- 35 - 53 g d'une solution aqueuse à 13 % d'alcool polyvinylique dont la viscosité est de 4 mPa.s. et l'indice d'ester de 125 (A) ;
- 14 g d'une solution aqueuse à 12 % d'alcool polyvinylique dont la viscosité est de 25 mPa.s. et l'indice d'ester de 140 (B) ;

- 16,5g d'une solution aqueuse à 25 % d'alkylphénol oxyéthyl-
léné et sulfaté ;

- 2 g de bicarbonate de sodium.

- 05 Le mélange obtenu est alors chauffé à 80°C, température qui est maintenue pendant toute la durée de la polymérisation. Dès que le mélange est à 80°C, 1,7 g de persulfate d'ammonium dissous dans 10 cm³ d'eau est ajouté.

- 10 Un mélange formé de 1700 g d'acétate de vinyle et 85 g de lauryl mercaptan et une solution de 1,7 g de persulfate de potassium dans 100 cm³ d'eau sont introduits simultanément, en continu, en 5 H 30.

Le mélange réactionnel est encore maintenu 1 heure à 80°C, puis refroidi.

- 15 2830 g d'un latex de polyacétate de vinyle sont obtenus avec les caractéristiques suivantes :

- pH :	3,9
- viscosité :	7440 mPa.s
- concentration :	61 %
20 - taille des particules :	0,4 - 1,5 μ m
- masse moléculaire du polymère :	30 000

Le latex est divisé en 4 parties égales, auxquelles sont ajoutées des quantités différentes de phtalate de dibutyle afin d'obtenir des colles dont les temps de prise sont mesurés. Les

- 25 résultats suivants sont obtenus.

	<u>Phtalate de dibutyle</u>	<u>Temps de prise</u>
	% par rapport au polymère	secondes
	0	> 60
30	7	6,5
	12	5
	16	8,4

Exemple 2

L'exemple 1 est répété avec :

- 35 - 850 g d'eau déminéralisée ;
- 106 g de la solution (A) d'alcool polyvinylique au lieu de 53 g ;
- 28 g de la solution (B) d'alcool polyvinylique au lieu de 14 g.

L7

2900 g de latex sont obtenus, dont les caractéristiques sont les suivantes :

05	- pH	3,6
	- viscosité	8800 mPa.s
	- concentration	61,1 %
	- taille des particules	0,4 - 2 μ m
	- masse moléculaire	30 000

L'addition de quantités différentes de phtalate de dibutyle donne des colles dont les temps de prise sont les suivants :

	<u>Phtalate de dibutyle</u>	<u>Temps de prise</u>
	% par rapport au polymère	secondes
15	0	33
	2	8,4
	7	4
	9	3,6
	12	3,2
	16	3,6

20 A titre comparatif, le même essai réalisé sans laurylmercaptan donne un latex avec les caractéristiques :

25	- pH :	4
	- viscosité	7800 mPa.s
	- concentration	63,3 %
	- taille des particules	0,6 - 2 μ m
	- masse moléculaire	200 000

Sans phtalate de dibutyle et avec 16 % de phtalate de dibutyle, le temps de prise des colles obtenues est supérieur à 30s.

Exemple 3

30 En opérant de la même façon que dans l'exemple 2, mais avec 51g de laurylmercaptan au lieu de 85g, on obtient :

Latex :

35	- pH	3,8
	- viscosité	13 000 mPa.s
	- concentration	62 %
	- taille des particules	0,4 - 2 μ m
	- masse moléculaire	55 000

Colles :

05	<u>Phtalate de dibutyle</u>	<u>Temps de prise</u>
	% par rapport au polymère	secondes
	0	58
	12	4,8
	16	7,4

10 Exemple 4

L'exemple 1 est répété avec :

- 710g d'eau déminéralisée au lieu de 900g ;
- 212g de la solution (A) d'alcool polyvinylique au lieu de 53g ;
- 15 - 56g de la solution (B) d'alcool polyvinylique au lieu de 14g ;
- 34g de laurylmercaptan au lieu de 85g.

Les caractéristiques du latex sont :

- pH 4
- 20 - viscosité 21 000 mP.s.
- concentration 60,1 %
- taille des particules 0,2 - 2 μ m
- masse moléculaire 80 000

Par addition de phtalate de dibutyle, des colles sont obtenues
25 qui présentent les temps de prise suivants :

	<u>Phtalate de dibutyle</u>	<u>Temps de prise</u>
	% par rapport au polymère	secondes
	0	88
30	7	9,7
	12	4,9
	16	5,8

Exemple 5

L'exemple 2 est répété, en remplaçant les solutions (A) et (B)
35 par 134g d'une solution à 13 % d'un alcool polyvinylique de viscosité 25 mPa.s. et d'indice d'ester 100.

Les caractéristiques du latex sont :

- pH 3,9

	- viscosité	3760 mPa.s.
	- concentration	61,4 %
	- taille des particules	0,4 - 2 μ m
05	- masse moléculaire	30 000

L'addition de 7 % de phtalate de dibutyle donne une colle avec un temps de prise de 9,5s, alors que sans phtalate, le temps de prise est de 12,4s.

Exemple 6

10 L'exemple 2 est répété avec :

- 42,5g de laurylmercaptan au lieu de 85g et avec différents agents de plastification ajoutés à raison de 10 % par rapport au polymère.

Les résultats sont les suivants :

15 Latex :

	- pH	3,8
	- viscosité	11 200 mPa.s.
	- concentration	61,4 %
	- taille des particules	0,4 - 2 μ m
20	- masse moléculaire	70 000

Colles :

	<u>Agent de plastification</u>	<u>Temps de prise</u>
		secondes
25	0	> 60
	Acétate de butylcarbitol	4
	Glycolate de butyle	4,2
	Mélange de succinate, glutarate	
30	et adipate dipropyliques	5,4
	Triacétine de glycérol	9

35

REVENDEICATIONS

- 1) Colles à base de latex aqueux d'homopolymère d'acétate de vinyle contenant au moins un alcool polyvinylique comme colloïde protecteur et plastifié, caractérisées en ce que le latex a une concentration en matières sèches comprise entre 50 et 70 % en poids, l'homopolymère d'acétate de vinyle a une masse moléculaire en poids comprise entre 10 000 et 100 000, le ou les alcools polyvinyliques représentent 0,5 à 3 % en poids du polymère et l'agent de plastification représente 1 à 30 % en poids du polymère et en ce que leur temps de prise est inférieur à 10 secondes.
- 2) Colles suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le ou les alcools polyvinyliques possèdent une viscosité comprise entre 2 et 50 mPa.s. et un indice d'ester compris entre 80 et 180.
- 3) Colles suivant la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent de plastification, seul ou en mélange, est choisi parmi les phtalates d'alkyle ($C_4 - C_6$) halogénés ou non, les phtalate, adipate, dibenzoate d'éthylène glycol, l'acétate de butylcarbitol, le glycolate de butyle, la triacétine de glycérol, les succinates, glutarates, adipates dipropyliques ou diisobutyliques, les phosphates de tricrésyle et de triphényle.
- 4) Procédé de préparation des colles suivant la revendication 1, qui consiste à polymériser en émulsion de l'acétate de vinyle en présence d'au moins un alcool polyvinylique, puis à ajouter au moins un agent de plastification au latex formé et est caractérisé en ce que le milieu de polymérisation, dont le pH est compris entre 2,5 et 6, contient de l'eau, 40 à 65 % en poids du milieu d'acétate de vinyle, 1 à 10 % en poids du monomère d'au moins un agent limiteur de chaîne et 0,5 à 3 % en poids du mélange monomère - agent limiteur de chaîne d'au moins un alcool polyvinylique et en ce que l'agent de plastification représente 2 à 30 % en poids du polymère formé.
- 5) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent limiteur de chaîne est un hydrocarbure halogéné ou un mercaptan.
- 6) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le ou les alcools polyvinyliques possèdent une viscosité comprise entre 2 et 50 mPa.s. et un indice d'ester compris entre 80 et 180.

7) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'au moins un initiateur et éventuellement d'un ou plusieurs agents émulsifiants et/ou
05 d'un ou plusieurs régulateurs de pH.

8) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la température de polymérisation est comprise entre 25 et 90°C.

9) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent de plastification est choisi parmi les composés cités dans
10 la revendication 3.