RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 513 641**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 16146**

(54) **Latex cationiques utiles pour les applications thermoplastiques et thermodurcissables et leur obtention.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 2/28, 212/08, 220/02 // C 09 D 5/02.

(22) Date de dépôt..... 24 septembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *US, 25 septembre 1981, n° 305.590.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 1-4-1983.

(71) Déposant : PPG INDUSTRIES, INC. — US.

(72) Invention de : Suryya Kumar Das et Charles Martin Kania.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Phélip,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne des latex acryliques cationiques, leurs procédés de préparation et leurs utilisations.

Selon la terminologie utilisée dans la présente description, l'expression "latex" recouvre aussi les émulsions. Les latex cationiques sont connus dans la spécialité et leur procédé de préparation, mettant en jeu une polymérisation en émulsion, par radicaux libres, des monomères dans l'eau, en présence d'agents de surface ou tensio-actifs cationiques est également connu. La technique de polymérisation en émulsion radicalaire conduit généralement à des produits polymériques de haut poids moléculaire, qui se situent normalement dans la gamme de 100.000 à plusieurs millions. Dans cette gamme de poids moléculaire, les latex possèdent de bonnes propriétés mécaniques. On a cependant constaté que les latex laissent quelque peu à désirer quant aux propriétés du film concernant la durée de la protection, autrement dit l'aptitude des revêtements à conserver leur intégrité face aux agents chimiques, aux intempéries et similaires. Ces défauts sont dûs, au moins en partie, aux agents de surface ou tensio-actifs qui sont utilisés pour la préparation des latex.

Les agents de surface sont solubles dans l'eau et ils rendent par conséquent sensibles à l'eau les revêtements préparés avec eux, notamment lorsqu'ils sont utilisés à des concentrations élevées. L'agent de surface étant un oligomère peut exsuder à la surface du film en donnant une surface huileuse qui ramasse les salissures. Par ailleurs, les agents de surface peuvent demeurer à l'interphase entre le support et le film en empêchant l'adhérence du film à la surface.

Au vu de ce qui précède, il est souhaitable d'utiliser l'agent de surface à des concentrations faibles mais efficaces, de manière à obtenir des latex stables et sensiblement exempts de produits coagulés (ou coagulats). Les agents de surface comportant des haloacides en tant que contre-ions se sont avérés très efficaces à cet égard.

En revanche, les agents de surface avec des contre-ions dérivés d'un acide organique doivent, pour être efficaces,

être utilisés à des concentrations relativement élevées. La présente invention prévoit un acide organique qui peut être utilisé à des concentrations faibles mais efficaces pour fournir des latex qui sont exempts des inconvénients ci-dessus mentionnés.

Conformément à ce qui précède, la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un latex acrylique cationique stable, ledit procédé consistant à copolymériser des monomères éthyléniquement insaturés dans un milieu acide en présence d'un agent de surface cationique dans lequel le contre-ion de l'agent de surface cationique est dérivé d'acide méthanesulfonique.

Des compositions ainsi préparées, en particulier des compositions de revêtement sont également couvertes par la présente invention. Les compositions peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables et se sont révélées avoir une bonne adhérence vis-à-vis du support. Des agents durcisseurs représentatifs pouvant être utilisés dans des compositions thermodurcissables sont les isocyanates bloqués et les aminoplastes. Il a été constaté que, lorsque les compositions de revêtement thermodurcissables ont été appliquées sur des supports et ensuite étuvées, les films durcis présentent d'excellentes propriétés d'adhérence, d'aspect lisse, de conservation du brillant,de non farinage et de résistance aux agents chimiques et aux solvants.

Dans un mode de réalisation préféré, les présents latex comportent des groupes amino. Il a été constaté que les compositions de revêtement à base de latex contenant un groupe amino présentent, en plus des propriétés ci-dessus, des propriétés de résistance aux moisissures et de stabilité à la dégradation aux UV. Dans la présente description, on caractérise le latex acrylique comme "contenant un groupe amino" pour signifier que le polymère contient un groupe amino en tant que partie intégrante de celui-ci. Autrement, le groupe amino peut être introduit dans les compositions de latex, par exemple en utilisant un réactif contenant un groupe amino tel qu'un agent de surface qui durcit en même temps avec le

polymère.

Le latex acrylique cationique de la présente invention est préparé par polymérisation radicalaire dans un milieu aqueux de monomères éthyléniquement insaturés en présence d'un agent de surface cationique. Ainsi qu'il est précisé ici, la présente invention est caractérisée par un groupe sélectionné d'agents de surface qui sont utilisés au cours de la polymérisation des monomères, les contre-ions desdits agents de surface dérivant de l'acide méthanesulfonique.

Les monomères polymérisables peuvent être choisis parmi les monomères contenant un hydrogène actif et un ou plusieurs autres monomères différents de ceux qui précèdent.

Le groupe à hydrogène actif peut être un groupe hydroxyle, amino, amido ou thiol ou leurs mélanges. Ils sont incorporés dans le polymère au cours de sa préparation par copolymérisation de monomères éthyléniquement insaturés renfermant lesdits groupes à hydrogène actif.

Des monomères représentatifs contenant un groupe à hydrogène actif sont les monomères renfermant un groupe hydroxyle, tels que les acrylates et les méthacrylates d'hydroxyalkyle. Le groupe hydroxyalkyle contient de préférence environ 2 à 4 atomes de carbone. Des exemples de ceux-ci sont l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle et le méthacrylate d'hydroxypropyle.

Des exemples de monomères contenant un groupe amino sont les mêmes que ceux décrits plus loin.

Des exemples de monomères vinyliques contenant des groupes amido sont l'acrylamide, le méthacrylamide, l'éthacrylamide, l'alpha-chloro acrylamide, le vinyl acétamide, le N-méthyl acrylamide, le N-éthyl acrylamide et le N-méthyl méthacrylamide.

Les monomères vinyliques contenant des hydrogènes actifs peuvent être utilisés à raison de 1 à 30, de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la charge de monomères.

Des exemples d'autres monomères éthyléniquement insa-

turés qui sont généralement copolymérisés avec les monomères ci-dessus sont des esters d'acides organiques insaturés. Ces monomères peuvent constituer environ 30 à 90, de préférence 40 à 80% de la charge de monomères totale. Des monomères représentatifs de ce type sont des acrylates et méthacrylates d'alkyle renfermant environ 1 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle.

Le latex cationique peut contenir un segment de polymère dérivé d'un méthacrylate d'alkyle contenant 1 à 3 atomes de carbone dans le groupe alkyle tel que le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle. Le latex cationique que peut également contenir un segment de polymère mou obtenu par emploi d'un méthacrylate d'alkyle contenant 4 à 12 atomes de carbone dans le groupe alkyle, par exemple de la méthacrylate de butyle et le méthacrylate d'hexyle ou d'un acrylate d'alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone dans le groupe alkyle, par exemple l'acrylate de butyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle. Des mélanges de métacrylates d'alkyle renfermant 4 à 12 atomes de carbone dans le groupe alkyle et d'acrylates d'alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone dans le groupe alkyle peuvent également être utilisés.

Un autre type de monomère éthyléniquement insaturé pouvant être utilisé pour la préparation du latex cationique est constitué par des substances monomères copolymérisables telles que le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-chlorostyrène, le chlorure d'allyle et l'acrylonitrile. Ce type de substances monomères insaturées peut représenter environ 0 à 60, de préférence 0 à 40% en poids par rapport au poids total de la charge de monomères.

Le latex cationique peut éventuellement contenir des portions d'acide carboxylique qui sont introduites dans le polymère par l'emploi d'un acide carboxylique alpha, bêta-ethyléniquement insaturé qui est copolymérisable avec les autres monomères. Des exemples d'acides corboxyliques insaturés sont l'acide acrylique et l'acide méthacrylique. Des exemples d'autres acides insaturés moins préférés sont l'acide crotonique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acide fumarique, ou l'acide itaconique. Habituellement, lorsqu'on utilise les acides mentionnés en dernier, ils sont utilisés en combinaison

avec les acides acrylique ou méthacrylique. Il est cependant préférable que le polymère contienne peu ou pas de groupes carboxyles.

Des monomères contenant un groupe amino sont particulièrement utiles pour la préparation des modes de réalisation préférés de l'invention avec les avantages énoncés plus haut. Le groupe amino peut être primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Les monomères représentatifs contenant un groupe amino sont les acrylates ou méthacrylates d'aminoalkyle. Le groupe aminoalkyle compte de préférence environ 1 à 6 atomes de carbone dans le radical alkyle. Des exemples de ceux-ci sont des sels appropriés d'acrylates ou de méthacrylates d'aminoéthyle, d'aminopropyle et d'aminohexyle, d'acrylates ou de méthacrylates de N,N-dialkylaminoalkyle. Parmi les composés amino vinyliques monocycliques ou bicycliques utiles figurent ceux comportant un composé hétérocyclique à cinq ou six maillons avec un hétéroatome d'azote, des monomères modifiés par un acrylamideamino et des monomères contenant un groupe ammonium quaternaire.

Pour la polymérisation, les monomères contenant un groupe amino peuvent être présents, de préférence à raison d'environ 0,5 à 10, plus préférablement à raison d'environ 1 à 3 et mieux encore à raison d'environ 1,5 à 2,5 % par rapport au poids total de la charge de monomères.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, la préparation des latex acryliques de la présente invention implique l'utilisation d'agents de surface ou tensio-actifs comme émulsifiants ou stabilisants.

Dans la présente invention, il a été découvert qu'à des concentrations relativement faibles, des agents de surface comprenant des contre-ions d'acide méthanesulfonique conduisent à des types de latex limpides et distincts obtenus à partir d'eux. On a constaté à présent que lorsque le contre-ion de l'agent de surface provient de l'acide méthanesulfonique, des concentrations relativement faibles de l'agent de surface sont

nécessaires pour produire des latex qui sont stables et sensiblement exempts de produit coagulé (ou coagulat).

Comme on pouvait s'y attendre, les latex ainsi obtenus sont moins sujets aux défauts qui accompagnent la présence d'agents de surface, en particulier en quantités importantes. L'acide méthanesulfonique est un acide organique; toutefois, dans le contexte de l'invention, il est distinct des autres acides organiques utiles au point de vue suivant. Même si des contre-ions dérivés d'autres acides organiques peuvent être utilisés avec la partie hydrophobe des agents de surface (par exemple une amine), des concentrations relativement élevées de l'agent de surface seraient nécessaires pour préparer des latex stables et sensiblement exempts de coagulat.

L'acide méthanesulfonique est donc aussi efficace que les acides inorganiques connus dans la spécialité qui sont utiles en fournissant des contre-ions d'agents de surface pour la préparation des émulsions. Les agents de surface dérivés de l'acide méthanesulfonique sont utilisés essentiellement dans les mêmes quantités que ceux dérivés des acides connus dans la technique et couramment utilisés tels que HCl.

Les agents de surface peuvent être du type externe ou interne ou les deux à la fois. Par agents de surface externes, on entend ceux qui ne font pas partie intégrante du squelette polymérique du latex acrylique résultant. Au contraire, on entend par agents de surface internes ceux qui font partie intégrante du squelette polymérique du latex acrylique résultant ; il sont réalisés par copolymérisation de monomères capables de former un sel. Il convient de noter que, lorsqu'on utilise des agents de surfaces internes, la formation de sel peut avoir lieu avant, pendant ou après la polymérisation du monomère.

De manière caractéristique, la quantité d'agent de surface nécessaire varie essentiellement avec la concentration des monomères à manipuler et, dans une certaine mesure, selon le choix de l'agent de surface, des monomères et de la proportion des monomères. Habituellement, la quantité d'agent de surface externe se situe entre 0 et 10 % en poids du

mélange de monomères et est de préférence comprise entre 0,1 et 5 % en poids. Lorsque le polymère du latex ne contient pas ou contient des quantités relativement faibles d'agent de surface externe, la quantité du monomère polymérisable donnant naissance à l'agent de surface interne devra être augmentée de façon compensatoire.

L'amorceur de polymérisation à radicaux libres est du type soluble dans l'eau. Des exemples sont les peroxydes tels que l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de t-butyle et des catalyseurs redox lesquels sont préférés. La quantité d'amorceur utilisée dépend quelque peu de la nature des monomères choisis, y compris des impuretés qui peuvent accompagner les monomères particuliers. Toutefois, la gamme habituelle pour l'amorceur à radicaux libres est d'environ 0,01 à 3 et de préférence de 0,05 à 1 % en poids par rapport au poids total du mélange de monomères.

Le latex cationique peut être préparé par des techniques de polymérisation en émulsion bien connues de l'homme de l'art. Des exemples de techniques appropriées comprennent la technique de pré-émulsification et la technique d'ensemencement. Dans la technique de pré-émulsification, une faible quantité d'eau est présente dans le récipient de polymérisation conjointement avec un amorceur de polymérisation et éventuellement avec tout ou partie de l'agent émulsifiant tensio-actif. La charge de monomères est émulsionnée dans une grande quantité d'eau et est ajoutée en continu dans le réacteur dans les conditions de polymérisation. Lorsque tout l'agent de surface n'est pas présent au départ dans le réacteur, il peut être introduit en même temps qu'on ajoute les monomères. En variante, la quantité totale d'eau peut être présente dans le réacteur et le ou les monomères sont ajoutés en vrac.

Dans la technique d'ensemencement, une faible quantité de la charge de monomères est introduite dans le réacteur avec tout ou partie de l'amorceur de polymérisation et tout ou partie de l'agent de surface et est polymérisée pour former un latex semence. Après formation de ce latex semence, on

ajoute les ingrédients de polymérisation restants de manière continue dans le réacteur dans les conditiions de polymérisation pour former l'émulsion de polymère finale.

D'une manière générale, le taux de solides du latex cationique préparé par le procédé ci-dessus se situe entre environ 35 et 65 % et habituellement dans la gamme d'environ 40 à 60 %. Le poids moléculaire des latex est habituellement compris entre 100.000 et environ 10 million sur une base moyenne en poids telle que déterminée par chromatographie de perméation sur gel. On préfère généralement les produits ayant des poids moléculaires de l'ordre de 250.000 et plus.

Le latex de la présente invention peut contenir de faibles quantités, par exemple juqu'à 15 % en poids par rapport au poids total de solvant, y compris l'eau, d'un solvant organique. Le solvant organique peut être ajouté au latex acrylique pendant ou après la polymérisation en émulsion, de préférence après la polymérisation. Ces solvants devront être choisis de manière qu'ils n'influent pas défavorablement sur les qualités rhéologiques ou les vitesses de séchage des films appliqués ou de la continuité du film. On peut utiliser des solvants hydrocarbonés bien que des esters, des cétones, des éther-esters et d'autres types de solvants miscibles à l'eau, stables (non réactifs) puissent être utilisés.

Le latex cationique préparé par le procédé décrit ci-dessus peut être mélangé avec une faible quantité, c'est-à-dire jusqu'à 20 % en poids par rapport au poids total du latex, d'agents épaississants, de stabilisants, d'agents anti-mousse, d'agents de conservation, de pigments, de charges pigmentaires et de plastifiants si on le désire.

Les latex acryliques de la présente invention peuvent être rendus thermodurcissables grâce à la présence d'agents durcisseurs. Les agents durcisseurs peuvent être partie intégrante du polymère ou peuvent être extérieurs au polymère.

Des agents durcisseurs qui font partie intégrante du polymère acrylique sont décrits dans le brevet U.S. 4.166.882, colonne 3, ligne 37 à colonne 4, ligne 2 mentionné à titre de référence, lequel décrit des agents durcisseurs

qui font partie intégrante d'un polymère acrylique et qui sont préparés en incorporant dans la charge de monomères, des monomères éthyléniquement insaturés polymérisables comprenant un groupe auto-durcissant tel que des dérivés de N-méthylol éther d'amides acryliques et méthacryliques. On peut également utiliser des agents durcisseurs externes. Ces agents durcisseurs peuvent être des aminoplastes tels que décrits dans le brevet U.S. 4.166.882, colonne 4, ligne 50 à colonne 5, ligne 28, mentionné ici à titre de référence.

Les latex acryliques cationiques de la présente invention peuvent être utilisés pour la fabrication de papier, de textiles, d'adhésifs et similaires où l'on recherche une adhérence inhérente aux subtrats anioniques.

Les compositions thermodurcissables préparées comme il est décrit ci-dessus peuvent être utilisées dans des compositions de revêtement qui sont transparentes ou pigmentées. Les pigments pouvant être utilisés peuvent être de n'importe quel type conventionnel, sous réserve qu'ils ne nuisent pas aux propriétés souhaitables de la peinture ; il y a lieu de tenir compte par exemple de la propriété de sédimentation de la peinture.

La teneur en pigment de la peinture est habituellement exprimée sous la forme du rapport pondéral de pigment/liant. Pour la mise en oeuvre de la présente invention, les rapports en poids de pigment à liant sont aussi élevés que 2:1 et pour la plupart des revêtements pigmentés ils se situent entre 0,5 et 1:1.

Le latex cationique de la présente invention, notamment le latex pigmenté, est stable, c'est-à-dire qu'il ne sédimente pas lors d'un stockage entre 10 et 30°C. S'il se forme un sédiment, celui-ci est du type qui peut être redispersé avec une agitation douce.

Les compositions de revêtement telles que décrites ci-dessus sont particulièrement utiles pour des applications de revêtement en bobine. Le revêtement en bobine consiste en l'application de la composition de revêtement sur une bande continue d'un support métallique, habituellement de l'aluminium

ou de l'acier. Le métal est d'un calibre relativement petit et arrive à l'opération de revêtement sous forme de bobines à partir desquelles il est déroulé et revêtu en continu. Après le revêtement, la bobine passe dans un four de cuisson ou de durcissement où elle est durcie à des températures relativement élevées pendant une période de temps relativement courte. L'article revêtu passe ensuite à des opérations ultérieures où il est transformé en les formes souhaitées comme par exemple des bardages domestiques et industriels ainsi que des pièces pour automobiles et pour l'électro-ménager.

Bien qu'elle soit particulièrement utile pour des applications de revêtement en bobine, la composition thermodurcissable du latex cationique peut être appliquée sur n'importe quel support solide, tel que verre, porcelaine ou métaux autres que l'acier et l'aluminium comme le cuivre, le laiton et le nickel.

Après avoir décrit d'une manière générale les caractéristiques de l'invention, on présente les exemples suivants pour illustrer de façon plus détaillée pour l'homme de l'art la réalisation pratique de l'invention sans aucune intention de la limiter. Sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties s'entendent en poids.

EXEMPLES

Exemple 1

L'exemple suivant montre la préparation du latex acrylique de l'invention. Les ingrédients suivants ont été utilisés pour la préparation.

Charge dans le réacteur

Ingrédients	Parties en poids
Eau déionisée	616,2
Mélange A	109,3
Charge d'alimentation D	120,8
Chlorure ferrique (1% aqueux)	0,3 g

Charge d'alimentation A

Ingrédient	Parties en poids
10 % de charge d'alimentation C	60

Charge d'alimentation B

Ingrédient	Parties en poids
Peroxyde d'hydrogène (30 % aqueux)	5,4

Charge d'alimentation C

Ingrédients	Parties en poids
Acrylate de butyle	282
Méthacrylate de méthyle	294
Acrylate d'hydroxypropyle	24

Charge d'alimentation D

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de diméthylaminoéthyle	7,5
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	6,6
Eau déionisée	106,8

Mélange A (10 % aqueux)

Ingrédients	Parties en poids
Laurylamine	4,0
Eau déionisée	114,5
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	3,0

La charge du réacteur a été chauffée et agitée sous atmosphère d'azote jusqu'à environ 56°C, puis on a ajouté la charge d'alimentation A. On a laissé monter la température du mélange réactionnel à 70°C puis on l'a maintenue à cette température pendant 15 minutes. La charge d'alimentation B a été ensuite ajoutée et on a commencé l'addition de la charge C que l'on a poursuivie à raison de 37,5 ml par 15 minutes. Environ 3 minutes à partir du début de l'addition de la charge C, le mélange réactionnel a atteint une température réactionnelle de 76°C, sa teinte virant au bleu, ce qui indique l'amorçage de la polymérisation.Environ 1 heure après le début de l'addition de la charge C, la charge D a été ajoutée en trois portions égales de 40,6 g à des intervalles d'une heure, la température étant maintenue à 72°C. Après la fin de l'addition de la charge d'alimentation C, le mélange réactionnel a été maintenu pendant une heure supplémentaire dans la gamme de températures de 72-75°C. Après cela, le mélange a été refroidi et ensuite filtré. Il en est résulté un latex ayant un pH de 2,9, un taux de solides total de la résine

de 40,1 % et une viscosité Brookfield de 44,5 centipoises mesurée à 22°C à 20 t/min. avec une broche n° 2.

Exemple 2

L'exemple suivant montre encore la préparation des latex acryliques de la présente invention.

Charge dans le réacteur

Ingrédients	Parties en poids
Eau déionisée	907,2
Charge d'alimentation C	90,0
Chlorure ferrique (1% aqueux) 5,6 parties par million	
10 % de charge d'alimentation B	148,9
10 % de charge d'alimentation D	120,9

Charge d'alimentation A

Ingrédient	Parties en poids
Peroxyde d'hydrogène (30 % aqueux)	12,5

Charge d'alimentation B

Ingrédients	Parties en poids
Styrène	960,0
Méthacrylate d'hydroxypropyle	518,6
Acide acrylique	15,0

Charge d'alimentation C

Ingrédients	Parties en poids
Oléylamine (85 % active)	10,6
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	4,6
Eau déionisée	156,8

Charge d'alimentation D

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de diméthylaminoéthyle	37,5
Acide méthanesulfonique (98 % aqueux)	23,0
Eau déionisée	1138,9

La charge du réacteur a été agitée et chauffée à une température comprise entre environ 70-75%, puis on a ajouté la charge d'alimentation A. Le mélange réactionnel a été ensuite maintenu à cette température jusqu'à virage au bleu, indice de l'amorçage de la polymérisation. Les charges d'alimentation B et D ont été ensuite ajoutées simultanément en l'espace de 3 heures à raison de 138 cc et 8,75 ml par

15 minutes, respectivement. A la fin de l'addition des charges d'alimentation B et D, le mélange réactionnel a été maintenu pendant 2 heures à 75°C. Après cela, le mélange a été refroidi et ensuite filtré. Il en est résulté un latex ayant un taux de solides de la résine de 40,6 %, un pH d'environ 3 et une viscosité Brookfield de 60 centipoises mesurée à 22°C avec une broche n° 2 à 50 t/min.

Exemple 3

L'exemple suivant montre également la préparation des latex acryliques de la présente invention. Les ingrédients suivants ont été utilisés pour la préparation :

Charge dans le réacteur

Ingrédients	Parties en poids
Eau déionisée	1422
Charge d'alimentation C	90,0
Chlorure ferrique (1% aqueux)	5,6 parties par million
10 % de charge d'alimentation B	148,9
10 % de charge d'alimentation D	94

Charge d'alimentation A

Ingrédient	Parties en poids
Peroxyde d'hydrogène (30 % aqueux)	12,5

Charge d'alimentation B

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de méthyle	694,5
Acrylate de butyle	694,5
Méthacrylate d'hydroxypropyle	70,2
Acide acrylique	30

Charge d'alimentation C

Ingrédients	Parties en poids
ARMEEN DMCD(1)	9
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	5
Eau déionisée	127,3

(1) Diméthyl laurylamine, un produit d'Armak Industrial Chemicals Division.

Charge d'alimentation D

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de diméthylaminoéthyle	15
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	13,1
Eau déionisée	911,8

La charge du réacteur a été agitée et chauffée à une température d'environ 70°C, puis on a ajouté la charge d'alimentation A. Le mélange réactionnel a été ensuite maintenu à cette température jusqu'à virage au bleu, indice de l'amorçage de la polymérisation. Les charges d'alimentation B et D ont été ensuite ajoutées simultanément en l'espace de 3 heures à raison de 138 cc et de 70 cc par 15 minutes, respectivement. A la fin de l'addition des charges B et D, le mélange réactionnel a été maintenu pendant 2 heures à 75°C. Après cela, le mélange a été refroidi et ensuite filtré. Il en est résulté un latex avec un taux de solides de la résine de 36,8 %, un pH d'environ 2,9 et une viscosité Brookfield de 32 centipoises mesurée à 22°C avec une broche n° 1 à 50 t/min.

Exemple 4

L'exemple suivant montre la préparation des latex acryliques de la présente invention comprenant un agent durcisseur interne constitué par un groupe isocyanate bloqué.

Charge dans le réacteur

Ingrédients	Parties en poids
Eau déionisée	709,2
Charge d'alimentation C	8,4
Sulfate ferrique (1% aqueux)	0,3
Charge d'alimentation D (10% aqueux)	120,9

Charge d'alimentation A

Ingrédient	Parties en poids
Peroxyde d'hydrogène (30 % aqueux)	5,13

Charge d'alimentation B

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de méthyle	230,6
Acrylate de butyle	221,4
Méthacrylate d'hydroxypropyle	28,8
Styrène	63,3

Ingrédients (suite)	Parties en poids (suite)
* Méthacrylate d'isocyanatoéthyle	29,1
* Styrène	29,1
* 2-éthylhexanol	25,5

* Le méthacrylate d'isocyanatoéthyle dans la solution de styrène monomère a été bloqué avec du 2-éthylhexanol avant sa copolymérisation.

Charge d'alimentation C

Ingrédients	Parties en poids
ARMEEN DMCD	2,0
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	1,17
Eau déionisée	25,0

Charge d'alimentation D

Ingrédients	Parties en poids
Méthacrylate de diméthylaminoéthyle	14,8
Acide méthanesulfonique (70 % aqueux)	13,1
Eau déionisée	213,7

La charge du réacteur a été agitée et chauffée à une température d'environ 72°C, puis on a ajouté 60 cc de charge d'alimentation C et la totalité de la charge d'alimentation A. Le mélange réactionnel a été ensuite maintenu à cette température jusqu'à virage au bleu, indice de l'amorçage de la polymérisation. La charge d'alimentation D a été ajoutée en l'espace de 3 heures à la vitesse de 45 cc par 15 minutes. La température du mélange réactionnel est montée à 79°C, on a laissé le mélange refroidiir jusqu'à 75°C, température à laquelle 38 cc de charge D ont été ajoutés à des intervalles d'une heure, la température étant maintenue entre 75-76°C. A la fin de l'addition des charges d'alimentation D et B, le mélange réactionnel a été maintenu à 75°C pendant 2 heures. Après cela, le mélange a été refroidi et ensuite filtré. Il en est résulté un latex avec un taux de solides de la résine de 40 %, un pH de 2,7 et une viscosité Brookfield de 54 centipoises mesurée à 22°C à 50 t/min. avec une broche n° 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un latex acrylique cationique stable, ledit procédé consistant à copolymériser des monomères éthyléniquement insaturés dans un milieu acide en présence d'un agent de surface cationique, caractérisé en ce que le contre-ion de l'agent de surface cationique dérive de l'acide méthanesulfonique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins un des monomères éthylèniquement insaturés contient un groupe amino.

3. Un latex acrylique cationique tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 ou 2.