(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
25 novembre 2021 (25.11.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/234322 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 2/18 (2006.01) *C08F 4/34* (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01) *C08F 14/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2021/050927

(22) Date de dépôt international :
20 mai 2021 (20.05.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2005281	20 mai 2020 (20.05.2020)	FR
FR2005306	20 mai 2020 (20.05.2020)	FR
FR2005309	20 mai 2020 (20.05.2020)	FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **BRANDHORST, Markus** ; ARKEMA FRANCE CRRA, Rue Henri Moissan - CS42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). **LOHR, Jürgen** ; Niederlassung Günzburg, Denzinger Strasse 7, 89312 Günzburg (DE).

(74) Mandataire : **GORINTIN, Sarah** ; Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes (FR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

(54) **Title:** ORGANIC PEROXIDE EMULSION WITH ETHANOL

(54) **Titre :** EMULSION DE PEROXYDE ORGANIQUE AVEC ETHANOL

(57) **Abstract:** The invention relates to an organic peroxide emulsion containing at least one organic peroxide, at least one emulsifier comprising at least one nonionic surfactant including at least one fatty chain and/or a protective colloid agent, a combination of two or more antigels containing no more than 9.5 wt% of a first antifreeze relative to the total weight of the ethanol emulsion, at least a second antifreeze and water. The invention also relates to a method for preparing such an emulsion, the use of such an emulsion for the polymerization or copolymerization of one or more ethylenically unsaturated monomers, and a halogenated vinyl polymer obtained by the use of such an emulsion.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne une émulsion de peroxyde organique comprenant au moins un peroxyde organique, au moins un émulsifiant comprenant au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et/ou un agent colloïde protecteur, une combinaison d'au moins deux antigels comprenant un premier antigel en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion consistant en l'éthanol, et au moins un deuxième antigel, et de l'eau. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle émulsion, l'utilisation d'une telle émulsion pour la polymérisation ou la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, ainsi qu'un polymère vinylique halogéné obtenu par l'utilisation d'une telle émulsion.

WO 2021/234322 A1

Emulsion de peroxyde organique avec éthanol

Domaine de l'invention

La présente invention concerne une émulsion de peroxyde organique comprenant de l'éthanol en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids et un deuxième antigel, un procédé de préparation de celle-ci ainsi que l'utilisation de celle-ci pour la polymérisation ou la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés. L'invention se rapporte également à un polymère vinylique halogéné préparé en présence d'une telle émulsion.

Arrière-plan technique

Les peroxydes organiques, sous forme liquide ou solide, sont couramment utilisés en tant qu'amorceurs de polymérisation de monomères à insaturation éthylénique pour la synthèse de différents types de polymères.

Toutefois, leur mise en œuvre pose fréquemment un certain nombre de problèmes. En effet, les peroxydes organiques constituent le plus souvent des espèces fortement instables car elles se décomposent relativement aisément sous l'action d'un faible apport de chaleur, d'énergie mécanique (friction ou choc) ou de contaminants incompatibles. Ainsi, en cas d'élévation incontrôlée de leur température de stockage, certains peroxydes organiques peuvent subir une décomposition exothermique autoaccélérée pouvant entraîner des incendies et/ou des explosions violentes. En outre, dans ces conditions, certains de ces peroxydes organiques peuvent libérer des vapeurs combustibles susceptibles de réagir avec toute source d'ignition, ce qui peut augmenter, voire accélérer, de manière drastique les risques d'explosion violente. Il en résulte qu'il est important de prendre des mesures de précautions adéquates en termes de sécurité lors du stockage et du transport des peroxydes organiques.

Afin de pallier à ces inconvénients, les peroxydes organiques sont notamment conditionnés sous la forme d'émulsions aqueuses comprenant des antigels. Ainsi la présence d'eau permet à la fois d'absorber et de dissiper

l'énergie générée en cas de décompositions exothermiques des peroxydes organiques tandis que l'antigel a pour rôle de maintenir l'émulsion sous forme liquide, à des températures inférieures à -10°C, généralement inférieures à -15°C, ce qui permet de limiter les risques d'une décomposition exothermique involontaire des peroxydes organiques.

Les émulsions aqueuses contiennent généralement en outre un émulsifiant ayant l'avantage d'abaisser la tension interfaciale entre la phase aqueuse et le peroxyde organique afin de faciliter sa dispersion sous forme de gouttelettes et de maintenir la taille de ces dernières dans le temps. En effet, au cours du temps, les gouttelettes de peroxyde peuvent sédimenter, former un crémage, ou subir le murissement d'Ostwald, ou peuvent s'agglomérer entre elles provoquant une augmentation de leur taille moyenne et de leur taille maximale ce qui peut conduire, dans certains cas, à une séparation de phase totale ou partielle et, par conséquent, à une déstabilisation globale de l'émulsion.

Au vu de ce qui précède, les émulsions aqueuses de peroxyde organique doivent donc être stables pour des questions de sécurité non seulement au cours de leur production mais également lors d'une période relativement longue correspondant à leur transport et à leur stockage avant d'être utilisées en tant qu'initiateurs de polymérisation. Pour ce faire, comme indiqué ci-dessus, les gouttelettes de peroxyde organique doivent présenter principalement une taille moyenne et une taille maximale faibles et stables dans le temps.

Ainsi, les gouttelettes de peroxyde d'une émulsion de peroxyde organique doivent avoir une taille moyenne faible et, de préférence, une distribution de taille homogène, et être stables dans le temps, de préférence sur une période d'au moins trois mois. En particulier, le diamètre maximal de ces gouttelettes ne devra très préférentiellement pas dépasser 20 µm.

Par ailleurs, en plus des considérations de sécurité dues au phénomène de déstabilisation décrit ci-dessus, il est primordial d'obtenir des émulsions homogènes et à faible taille de gouttelettes également pour des considérations de qualité et d'efficacité du procédé de polymérisation. En effet, l'utilisation d'une émulsion de peroxyde organique non homogène ou avec une taille de gouttelettes trop grande en tant qu'amorceur de polymérisation dans une émulsion ou suspension de monomère vinylique peut produire une inhomogénéité dans le produit final. Cette inhomogénéité est généralement caractérisée par des particules de polymère mal gélifiées lors de la mise en œuvre a l'état fondu (" fish eyes ", grains durs). Or, la présence de grains durs

opacifie le matériau polymère. Ces considérations de stabilité sont ainsi très importantes pour les applications où la transparence du produit final est impérative, notamment pour les applications médicales.

De plus, l'utilisation d'émulsions de peroxyde organique non homogènes, c'est-à-dire ayant une différence significative de concentration en peroxyde organique répartie entre la partie supérieure et la partie inférieure de la phase aqueuse, peut aussi engendrer des différences de concentration non prévisibles d'initiateur dans le réacteur de polymérisation. Une différence de concentration d'initiateur dans le réacteur de polymérisation peut poser un problème de durée de polymérisation. Une concentration trop faible réduit la productivité du réacteur puisque le temps de polymérisation est allongé, et peut avoir un impact sur la qualité du polymère. Une concentration trop importante entraine un dégagement d'énergie par la polymérisation très important et pose donc un problème d'évacuation de cette énergie. La température du réacteur de polymérisation devra alors être maitrisée par les différents moyens de refroidissement, tels que la double enveloppe, des contre-pales réfrigérées ou un condensateur, ou bien, à défaut d'une bonne maitrise de la température, l'opération de polymérisation devra être stoppée.

En outre, les étapes de déchargement de l'émulsion dans des silos intermédiaires de stockage, de pompage et d'introduction d'une émulsion de peroxyde organique dans un réacteur de polymérisation sont des étapes importantes pour la qualité du polymère obtenu, la fiabilité du procédé de polymérisation et la productivité. Ces étapes de manutention doivent être effectuées dans un temps court. Pour se faire, il est important que l'émulsion de peroxyde présente une viscosité faible de sorte que l'écoulement de l'émulsion soit facilité.

Ainsi, une émulsion de peroxyde organique doit avantageusement avoir une coulabilité mesurée par une technique de coupe consistométrique inférieure ou égale à 200 secondes (mesurée par exemple selon la norme DIN 53211, avec un diamètre de la coupe de viscosité de 4 mm et une température de 5°C).

Différentes émulsions de peroxyde organique ont été développées.

Par exemple, le document JP 2001064312 décrit des émulsions comprenant un peroxyde organique, un diol tel que le 1,2-propane diol ou l'hexylène glycol, un tensioactif non ionique et un alcool polyvinylique.

Le document JP S62505 concerne des émulsions aqueuses comprenant un peroxyde organique, un alcool, de préférence le diéthylène glycol, un tensioactif et un alcool polyvinylique.

Le document EP 1564225 concerne une émulsion aqueuse d'un hydroperoxyde dépourvue de tensioactif, comprenant un antigel choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol, l'isopropanol, le n-propanol, le propane-1,2-diol, le propane-1,3-diol, le glycérol, le butan-1-ol, le butan-2-ol, le butan-1,3-diol ou le butan-1,4-diol.

Le document WO 99/31194 décrit des émulsions de peroxyde organique comprenant un antigel et une paraffine chlorée et éventuellement des tensioactifs non ioniques et agents colloïdes protecteurs.

Le document WO 00/42078 a trait à des émulsions de peroxyde comprenant un copolymère d'un acide α,β-insaturé dicarboxylique et une α-oléfine en C8-C24 dont les groupes acides sont estérifiés avec un alcool éthoxylé ainsi qu'un alcool gras éthoxylé avec une HLB supérieur à 16.

Le document US 5,369,197 décrit des émulsions de peroxyde organique comprenant un agent colloïde protecteur, tel qu'un alcool polyvinylique ou une gomme de xanthane et un alcool, en particulier le méthanol, l'éthanol ou l'éthylène glycol.

Le document JP H0676445 concerne des émulsions de peroxyde comprenant un antigel, un tensioactif non ionique et/ou un agent colloïde protecteur et des ions d'un métal alcalin, des ions d'un métal alcalino-terreux et des ions hydrogène.

Le document GB 2083374 concerne des émulsions aqueuses comprenant un peroxyde organique, un alcool de masse moléculaire inférieure à 100 et un émulsifiant comprenant un alcool polyvinylique.

Le document FR 2995905 traite d'émulsions aqueuses de peroxyde organique sans agent colloïde protecteur, comprenant en tant qu'émulsifiant un tensioactif non ionique, ainsi qu'un antigel, de préférence un mélange de méthanol et de propane-1,2-diol.

Le document FR 2995906 décrit une émulsion aqueuse de peroxyde organique dans laquelle l'agent émulsifiant est un agent colloïde consistant en un acétate de polyvinyle ayant un degré d'hydrolyse supérieur à 80 %.

Le document DE 102019110214 concerne des émulsions de peroxyde organique comprenant un tensioactif non ionique et un mélange d'éthanol et d'un glycol.

Le document FR 3099161 concerne une émulsion de peroxyester comprenant un antigel, de préférence un mélange d'éthanol et de propane diol, et une combinaison d'au moins deux émulsifiants choisi parmi les esters de sorbitan non éthoxylés, les esters de sorbitan éthoxylés et les alcools gras éthoxylés.

Il existe un réel besoin de fournir une émulsion de peroxyde organique présentant une bonne stabilité et une bonne homogénéité, de préférence sur une longue période de temps et maintenant une taille de gouttelettes faible.

Résumé de l'invention

L'invention concerne en premier lieu une émulsion de peroxyde organique comprenant :

- au moins un peroxyde organique ;
- au moins un émulsifiant comprenant au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et/ou un agent colloïde protecteur ;
- une combinaison d'au moins deux antigels comprenant un premier antigel en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion consistant en l'éthanol, et au moins un deuxième antigel ; et
- de l'eau.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un deuxième antigel est un alcool, de préférence choisi dans le groupe constitué par les monoalcools, les diols, les triols et les mélanges de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un deuxième antigel est choisi dans le groupe constitué du méthanol, de l'éthylène glycol, du 2-propanol, du 1-propanol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du glycérol, du butan-1-ol, du butan-2-ol, du butan-1,3-diol, du butan-1,4-diol, du diéthylène glycol et des mélanges de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un deuxième antigel comprend, de préférence consiste en, du propane-1,2-diol.

Dans des modes de réalisation, le deuxième antigel est présent en une quantité de 3 à 17 % en poids, de préférence de 3 à 9 % en poids, plus préférentiellement de 3 à 8 % par rapport au poids total de l'émulsion.

Dans des modes de réalisation, la combinaison des au moins deux antigels est présente en une quantité de 10 à 40 % en poids, de préférence de 15 à 25 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué des peroxydicarbonates, des peroxyesters, des peroxydes de diacyle et des combinaisons de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué du tert-amyl peroxypivalate, du tert-butyl peroxypivalate, du tert-butyl peroxynéodécanoate, du tert-amyl

peroxynéodécanoate, du 3-hydroxy-1,1 diméthylbutyl peroxynéodécanoate, du cumyl peroxynéodécanoate, du peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyl), du peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyl), et de mélanges de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un peroxyde organique est présent en une quantité de 40 à 80 % en poids, de préférence de 45 à 60 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse est choisi dans le groupe constitué par les alcools gras oxyalkylénés, les acides gras oxyalkylénés, les huiles végétales ou animales oxyalkylénés, les polysorbates, les esters de sorbitan, les alkyl glucosides, les alkyl glucosides oxyalkylénés et les mélanges de ceux-ci.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un émulsifiant comprend au moins un agent colloïde protecteur, de préférence au moins un alcool polyvinylique et/ou un acétate de polyvinyle hydrolysé.

Dans des modes de réalisation, l'émulsion est dépourvue d'alcool polyvinylique et d'acétate de polyvinyle hydrolysé.

Dans des modes de réalisation, l'au moins un émulsifiant consiste en l'au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et optionnellement au moins un agent colloïde protecteur, de préférence au moins un alcool polyvinylique et/ou un acétate de polyvinyle hydrolysé.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une émulsion telle que décrite ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

- le mélange de l'au moins un peroxyde organique, l'au moins un émulsifiant, la combinaison des au moins deux antigels et l'eau ; et
- la mise en émulsion du mélange.

L'invention concerne également l'utilisation d'une émulsion telle que décrite ci-dessus, pour la polymérisation ou la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, en particulier des monomères vinyliques, de préférence halogénés, et plus préférentiellement le chlorure de vinyle.

L'invention concerne également un polymère vinylique halogéné obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé en présence d'une émulsion telle que décrite ci-dessus.

La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement une émulsion de peroxyde organique stable et homogène, comportant des gouttelettes ayant une taille moyenne et une taille maximale de gouttelettes faible, et qui respecte les conditions requises

en matière de viscosité et de temps d'écoulement de l'émulsion. L'émulsion selon l'invention reste avantageusement stable et homogène dans le temps et peut conserver une taille moyenne et une taille maximale de gouttelettes faible, de manière à pouvoir, notamment, être transportée et stockée sur de longues périodes en toute sécurité. En outre, l'émulsion selon l'invention, lorsque qu'elle est utilisée pour la polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés, permet l'obtention d'un polymère présentant un faible taux de grains durs.

Cela est accompli grâce à l'utilisation d'une combinaison de deux antigels, dont un est l'éthanol et est présent dans l'émulsion en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids et d'un émulsifiant spécifique.

Description détaillée

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Dans le présent texte, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en poids.

Dans le présent texte, les quantités indiquées pour une espèce donnée peuvent s'appliquer à cette espèce selon toutes ses définitions (telles que mentionnées dans le présent texte), y compris les définitions plus restreintes.

Emulsion

L'invention concerne en premier lieu une émulsion de peroxyde organique. L'émulsion selon l'invention est une émulsion aqueuse, c'est-à-dire qu'elle comprend de l'eau. De préférence, l'eau est de l'eau déminéralisée ou désionisée.

De manière particulièrement préférée, l'émulsion est une émulsion de type huile dans eau.

L'émulsion selon l'invention comprend au moins un peroxyde organique.

Le peroxyde organique est de préférence choisi parmi les peroxydicarbonates, les peroxyesters, et/ou les peroxydes de diacyle.

Parmi les peroxydicarbonates, les peroxydes préférés sont le peroxydicarbonate de di-éthyl, le peroxydicarbonate de di-iso-propyl, le peroxydicarbonate de di-n-propyl, le peroxydicarbonate de di-n-butyl, le peroxydicarbonate de di-iso-butyl, le peroxydicarbonate de di-tert-butyl, le peroxydicarbonate de di-(3-methoxybutyl), le peroxydicarbonate de di-néopentyl, le peroxydicarbonate de bis[2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl], le

peroxydicarbonate de di-(3-methoxy-3-méthylbutyl), le peroxydicarbonate de di-(2-ethoxyéthyl), le peroxydicarbonate de di-2-ethylhexyl, et les mélanges de ceux-ci.

Parmi les peroxyesters, les peroxydes préférés sont le tert-amyl peroxypivalate, le tert-butyl peroxypivalate, , le tert-butyl peroxynéodécanoate, le tert-amyl peroxynéodécanoate, le tert- butyl peroxy isobutyrate, le cumyl peroxynéodécanoate, le cumyl peroxynéoheptanoate, le 2,4,4 triméthylpenty peroxynéodécanoate, le tert-butyl peroxy n-heptanoate, le cumylperoxy n-heptanoate, le tert-amyl peroxy n-heptanoate, le tert-butyl peroxynéoheptanoate, le tert-amyl peroxy 2-éthylhexanoate le tert-butyl peroxy 2-éthylhexanoate, le 1,1,3,3-tétraméthyl butyl-peroxy-2 éthylhexanoate, les hydroxyperoxyesters et leurs mélanges.

En tant qu'hydroxyperoxyesters utilisables dans l'émulsion selon l'invention, on peut citer le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxynéodécanoate, le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxy-(2-éthylhexanoate), le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxy-2-phénylbutyrate, le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxy-2-phénoxypropionate, le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxy-(2-butyloctanoate), le 4-hydroxy-2-méthylpentylperoxynéotridécanoate, le 4-hydroxy-2-méthylhexylperoxynéodécanoate, le 5-hydroxy-1,3,3-triméthylcyclohexylperoxyneodecanoate, le 4-hydroxy-2,6-diméthyl-2,6-di(néohexanoylperoxy)heptane, le 4-hydroxy-2,6-diméthyl-2,6-di(néodecanoylperoxy)heptane, le 3-hydroxy-1,1 diméthylbutylperoxy 2-éthylhexanoate, le 3-hydroxy-1,1 diméthylbutyl peroxyneodécanoate et les mélanges de ceux-ci.

Parmi les peroxydes de diacyle, les peroxydes préférés sont choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de diisobutyryl, le peroxyde de diheptanoyl, le peroxyde de di(2-éthylbutanoyl), le peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyl), le peroxyde de di(2-éthylhexanoyl), ainsi que les peroxydes asymétriques tels que le peroxyde de isobutyroyl octanoyl, le peroxyde de isobutyroyl décanoyl, le peroxyde de isobutyroyl lauroyl, le peroxyde de 2-éthylbutanoyl décanoyl, le peroxyde de 2-éthylhexanoyl lauroyl, et leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, le peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué du tert-butyl peroxynéodécanoate, par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 10 par Arkema, le 3-hydroxy-1,1 diméthylbutyl peroxynéodécanoate, par exemple vendu sous la dénomination commerciale Luperox® 610 par Arkema, le cumyl peroxynéodécanoate, par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 188 par Arkema, le

peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyl), par exemple vendu sous la dénomination commerciale Luperox® 223 par Arkema, le tert-amyl peroxynéodécanoate, par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 546 par Arkema, le tert-butyl peroxypivalate, par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 11 par Arkema, le tert-amyl peroxypivalate, par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 554 par Arkema, le peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyl), par exemple vendu sous la dénomination Luperox® 219 par Arkema et des mélanges de ceux-ci.

L'émulsion selon l'invention peut comprendre un mélange de deux ou plus peroxydes organiques, en particulier tels que décrits ci-dessus.

Alternativement, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un seul peroxyde organique, en particulier un seul peroxyde organique tel que décrit ci-dessus.

De préférence, l'émulsion selon l'invention comprend l'au moins un peroxyde organique en une quantité de 40 à 80 % en poids, de préférence de 45 à 60 % en poids, et en particulier de de 55 à 60 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. En particulier, la quantité de peroxyde, par rapport au poids total de l'émulsion, peut valoir de 40 à 45 %, ou de 45 à 50 %, ou de 50 à 55 %, ou de 55 à 60 %, ou de 60 à 65 %, ou de 65 à 70 %, ou de 70 à 75 %, ou de 75 à 80 %, en poids.

Le ou les peroxydes organiques selon l'invention ont avantageusement une température de demi-vie à une heure, mesurée dans le trichloréthylène, inférieure ou égale à 90°C, de préférence inférieure à 80°C.

De plus, le ou les peroxydes organiques dans l'émulsion selon l'invention ont avantageusement une température de stockage inférieure à 0°C.

Le ou les peroxydes organiques sont avantageusement liquides à la température de stockage, de préférence à une température de stockage inférieure à 0°C, mesurée à la pression atmosphérique.

L'émulsion selon l'invention comprend une combinaison d'au moins deux antigels. La présence d'antigels permet d'éviter la formation de gels lorsque l'émulsion est transportée et/ou stockée à froid, c'est-à-dire classiquement dans un environnement dont les températures sont inférieures à 0°C.

L'émulsion comprend un premier antigel consistant en de l'éthanol.

L'éthanol est présent dans l'émulsion en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. L'émulsion selon l'invention peut comprendre de l'éthanol en une quantité inférieure ou

égale à 9,2 % en poids, ou inférieure ou égale à 9,0 % en poids, ou inférieure ou égale à 8,7 % en poids, ou inférieure ou égale à 8,5 % en poids, ou inférieure ou égale à 8,2 % en poids, ou inférieure ou égale à 8,0 % en poids. L'éthanol peut être compris dans l'émulsion en une quantité de 0,5 % à 9,5 % en poids, de préférence de 6 % à 9,5 % en poids.

L'émulsion comprend également au moins un deuxième antigel. La présence d'un deuxième antigel permet de rendre la combinaison d'antigels liquide à -20°C.

Le deuxième antigel est de préférence un alcool. Ainsi, le deuxième antigel peut être tout alcool soluble dans l'eau à la température de stockage, par exemple à la température de 0°C. Par « *alcool soluble dans l'eau* », on entend on entend une solubilité supérieure à 1 % en poids dans l'eau à 0°C. La quantité d'antigel dans l'eau peut être mesurée par chromatographie en phase gazeuse.

Plus particulièrement, le deuxième antigel peut avantageusement être un monoalcool, un diol et/ou un triol.

De préférence, le deuxième antigel est choisi dans le groupe constitué du méthanol, de l'éthylène glycol, du 2-propanol, du 1-propanol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du glycérol, du butan-1-ol, du butan-2-ol, du butan-1,3-diol, du butan-1,4-diol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol et des mélanges de ceux-ci, ces mélanges comprenant au moins deux des antigels énumérés précédemment. Plus préférentiellement, le deuxième antigel est choisi dans le groupe constitué du méthanol, de l'éthylène glycol, du 2-propanol, du 1-propanol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du glycérol, du butan-1-ol, du butan-2-ol, du butan-1,3-diol, du butan-1,4-diol, du diéthylène glycol et des mélanges de ceux-ci, plus particulièrement dans le groupe constitué du méthanol, de l'éthylène glycol, du 2-propanol, du 1-propanol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du glycérol, du butan-1-ol, du butan-2-ol, du butan-1,3-diol, du butan-1,4-diol, et des mélanges de ceux-ci. Les mélanges d'antigels peuvent comprendre deux antigels tels que mentionnés ci-dessus, ou plus, de préférence deux.

De manière particulièrement avantageuse, le deuxième antigel est le propane-1,2-diol, éventuellement en mélange avec un, ou plusieurs, antigels, de préférence tels que mentionnés ci-dessus. De manière plus avantageuse, le deuxième antigel consiste en le propane-1,2-diol.

De manière plus préférée, le deuxième antigel a une masse molaire inférieure ou égale à 120 g/mol, de préférence encore inférieure ou égale à 100 g/mol, plus préférentiellement inférieure ou égale à 80 g/mol. L'utilisation

d'un deuxième antigel avec une masse molaire dans de telles gammes présente l'avantage de permettre de diminuer la quantité de deuxième antigel ajoutée dans l'émulsion.

Le deuxième antigel est de préférence compris dans l'émulsion en une quantité allant de 3 à 17 % en poids, de préférence encore de 3 à 9 % en poids, plus préférentiellement de 3 à 8 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. L'émulsion peut comprendre de 3 à 4 %, ou de 4 à 5 %, ou de 5 à 6 %, ou de 6 à 7 %, ou de 7 à 8 %, ou de 8 à 9 %, ou de 9 à 11 %, ou de 11 à 13 %, ou de 13 à 15 %, ou de 15 à 17 %, en poids, de deuxième antigel, par rapport au poids total de l'émulsion.

La combinaison d'antigels (c'est-à-dire, la totalité des antigels de l'émulsion) est de préférence présente dans l'émulsion selon l'invention dans une teneur inférieure ou égale à 40 % en poids (par rapport au poids total de l'émulsion), de préférence inférieure ou égale à 25 % en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 22 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. De telles teneurs en antigels permettent à la phase aqueuse de rester sous forme liquide jusqu'à des températures inférieures ou égales à -20°C, de préférence jusqu'à des températures inférieures ou égales à -25°C.

Plus particulièrement, la combinaison d'antigels dans l'émulsion peut représenter une quantité de 10 à 40% en poids, de préférence de 15 à 25 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. Dans des modes de réalisation, l'émulsion comprend la combinaison d'antigels en une quantité de 10 à 15 % en poids, ou de 15 à 20 % en poids, ou de 20 à 25 % en poids, ou de 25 à 30 % en poids, ou de 30 à 35 % en poids, ou de 35 à 40 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention comprend au moins un émulsifiant.

De préférence, l'émulsifiant selon l'invention présente une biodégradabilité facile. La qualification de la biodégradabilité de l'émulsifiant peut être déterminée par la méthode OCDE 301 et plus particulièrement par la méthode OCDE 301 B par dégagement de dioxyde de carbone.

L'émulsifiant selon l'invention comprend, ou est (c'est-à-dire, consiste en), un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et/ou au moins un agent colloïde protecteur.

Ainsi, l'émulsion selon l'invention peut comprendre au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse. Par « *chaîne grasse* », on entend une chaîne carbonée aliphatique comprenant optionnellement des branchements hydroxyles et comprenant au moins 6

atomes de carbone, de préférence de 6 à 60 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 20 atomes de carbone. Le tensioactif non ionique peut être oxyalkyléné ou non.

L'émulsifiant de l'émulsion selon l'invention peut être (c'est-à-dire, consister en) au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse.

De manière préférée, le tensioactif non ionique comprend, ou est, un tensioactif non ionique oxyalkylénés ou non, choisi dans le groupe constitué des alcools gras, des acides gras, des esters de sorbitan, des huiles végétales ou animales (hydrogénées ou non), des alkyl glucosides et de mélanges de ceux-ci. Les mélange de tensioactifs non ioniques utilisés dans l'invention peuvent être des mélanges de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés uniquement, ou des mélanges de tensioactifs non ioniques non oxyalkylénés uniquement, ou des mélanges de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés et de tensioactifs non ioniques non oxyalkylénés.

Avantageusement, le tensioactif non ionique comprend, ou est, un tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué des alcools gras oxyalkylénés, des acides gras oxyalkylénés, des huiles végétales ou animales oxyalkylénés, des polysorbates, des esters de sorbitan, des alkyl glucosides non oxyalkylénés, des alkyl glucosides oxyalkylénés et de mélanges de ceux-ci.

Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés (c'est-à-dire des groupes d'oxyde d'éthylène), oxypropylénés (c'est-à-dire des groupes d'oxyde de propylène), ou une combinaison de motifs oxyéthylénés et de motifs oxypropylénés, de préférence les motifs oxyalkylénés sont des motifs oxyéthylénés ou une combinaison de motifs oxyéthylénés et de motifs oxypropylénés.

Ainsi, le tensioactif non ionique est de préférence choisi dans le groupe constitué par les alcools gras ayant des motifs oxyéthylénés et éventuellement des motifs oxypropylénés, les acides gras ayant des motifs oxyéthylénés et éventuellement des motifs oxypropylénés, les huiles végétales ou animales, éventuellement hydrogénées, ayant des motifs oxyéthylénés et éventuellement des motifs oxypropylénés, les polysorbates, les esters de sorbitan, les alkyl glucosides ayant des motifs oxyéthylénés et éventuellement des motifs oxypropylénés et les mélanges de ceux-ci.

Les motifs oxyéthylénés (c'est-à-dire les groupes d'oxyde d'éthylène) et oxypropylénés (c'est-à-dire les groupes d'oxyde de propylène) peuvent être répartis de manière statistique ou en bloc.

Le nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène varie de préférence de 1 à 250, plus préférentiellement de 2 à 100, encore plus préférentiellement de 2 à 50 et plus particulièrement de 2 à 40.

De préférence, le nombre de moles d'oxyde d'éthylène dans l'émulsifiant varie de 2 à 40.

Par « *alcool gras* », on entend au sens de la présente invention un alcool comportant au moins 6, de préférence au moins 8, atomes de carbone, de préférence encore un alcool en C_8-C_{40}, préférentiellement en C_8-C_{20}.

Parmi les alcools gras utilisables dans l'invention, on peut citer notamment le 2-octyl dodécanol, le décanol, l'alcool laurique, l'alcool oléocétylique, l'isodécanol, l'alcool caprique, l'oxo isotridécanol, l'alcool cétostéarique, l'alcool éléostéarique, l'alcool caprylique, l'alcool myristique, l'alcool hexadécanoïque ou palmitique, l'alcool stéarique, l'alcool eicosanoïque ou arachidique, l'alcool béhénique, l'alcool oléique, l'alcool eicosénoïque ou gadoléique, l'alcool docosénoïque, l'alcool ricinoléique, l'alcool linoléique, l'alcool linolénique ou les mélanges de ceux-ci.

De préférence, le tensioactif non ionique est choisi dans le groupe constitué par les alcools gras oxyalkylénés et est choisi de préférence parmi l'octyl dodécanol, le décanol, l'alcool laurique, l'alcool oléocétylique, l'isodécanol, l'alcool caprique, l'alcool oxo isotridécanol, l'alcool cétostéarique, l'alcool éléostéarique, l'alcool caprylique, l'alcool myristique, l'alcool hexadécanoïque ou palmitique, l'alcool stéarique, l'alcool eicosanoïque ou arachidique, l'alcool béhénique, l'alcool oléique, l'alcool eicosénoïque ou gadoléique, l'alcool docosénoïque, l'alcool ricinoléique, l'alcool linoléique ou l'alcool linolénique, oxyalkylénés, de préférence oxyéthylénés et/ou oxypropylénés, et plus préférentiellement oxyéthylénés et éventuellement oxypropylénés.

Les alcools gras plus préférés dans le cadre de l'invention sont l'alcool oléocétylique, l'alcool hexadécanoïque ou palmitique, l'alcool stéarique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou les mélanges de ceux-ci, et de manière encore plus préférée sont les versions oxyalkylénées, de préférence oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, et plus préférentiellement oxyéthylénées et éventuellement oxypropylénées, de ceux-ci.

De préférence encore, le tensioactif non ionique est un alcool gras oxyalkyléné choisis dans le groupe constitué par l'alcool linoléique oxyéthyléné, l'alcool oléocétylique oxyéthyléné, l'alcool hexadécanoïque ou palmitique oxyéthyléné, l'alcool stéarique oxyéthyléné, l'alcool oléique oxyéthyléné et leurs mélanges.

Les alcools gras précédemment cités peuvent éventuellement être minoritairement oxypropylénés.

De préférence, les huiles végétales/animales (hydrogénées ou non) oxyalkylénées sont en particulier des dérivés de mono-, di- et triglycérides éthoxylés et comprennent un mélange complexe de glycérol éthoxylé relié ou non à une ou des chaines d'acides gras (eux-mêmes éthoxylés ou non), d'acides gras éthoxylés sur la fonction acide et/ou sur la fonction hydroxyle portée par la chaine d'acide gras, ainsi que des proportions variables d'acides gras, de glycérol et de mono-, di- ou triglycérides d'acides gras.

Par « *acide gras* », on entend au sens de la présente invention un acide ou un mélange d'acides comprenant au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 40 atomes de carbone, plus préférentiellement de 8 à 20 atomes de carbone.

Les huiles végétales/animales (hydrogénées ou non) oxyalkylénées utilisables dans l'invention sont de préférence choisies dans le groupe constitué par les huiles végétales, éventuellement hydrogénées, oxyéthylénées (ou éthoxylées).

Les huiles végétales, éventuellement hydrogénées, oxyéthylénées sont de préférence choisies dans le groupe constitué par l'huile de ricin éthoxylée et l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée comprenant de 5 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'acide ricinoléique. On peut également citer des huiles éthoxylées dérivées des huiles de coprah, de palme, de palmiste, d'olive, d'arachide, de colza, de soja, de tournesol, de noix, de noisette, de coco, d'œillette, de carthame, de lin, de périlla, d'oïtica, et/ou de bois de Chine.

On peut également citer, en tant huiles végétales/animales utilisables selon l'invention comme émulsifiant, des graisses éthoxylées à base d'huiles de suif, de tall brut ou raffiné, de baleine, d'hareng, et/ou de sardine. L'ensemble de ces dérivés glycérides éthoxylés sont caractérisés en ce qu'ils comportent des mélanges de mono-, di- ou triglycérides éthoxylés ainsi que des dérivés éthoxylés des acides gras et du glycérol correspondant. Ces acides gras sont notamment des acides gras saturés ou insaturés issus des acides caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachique, béhénique, myristoléique, palmitoléique, oléique, ricinoléique, érucique, linoléique, linolénique, éléostéarique, licanique, gadoléique, et/ou ernéïque. Certains acides gras insaturés sont ou non hydrogénés comme dans le cas de l'huile de ricin éthoxylée où le groupe ricinoléique a ou non été en partie ou totalement hydrogéné.

Dans des modes de réalisation, le tensioactif non ionique selon l'invention peut comprendre, ou être, un ou plusieurs acides gras, de préférence oxyalkylénées, de préférence encore oxyéthylénés et éventuellement oxypropylénés, ces acides gras pouvant être choisis parmi ceux énumérés ci-dessus.

De manière avantageuse, le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, un tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les huiles végétales ou animales (hydrogénées ou non) oxyalkylénées.

Plus préférentiellement, le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, un tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les huiles végétales, éventuellement hydrogénées, oxyéthylénées et éventuellement oxypropylénés.

Préférentiellement encore, le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, un tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les huiles végétales éthoxylées, éventuellement hydrogénées, comportant de 5 à 40 moles d'oxyde d'éthylène, en particulier l'huile de ricin éthoxylée et l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée comportant de 20 à 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Encore plus préférentiellement, le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, l'huile de ricin éthoxylée comportant de 20 à 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Avantageusement, le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, un (ou plusieurs) ester(s) de sorbitan non ethoxylé(s) et/ou un (ou plusieurs) ester(s) de sorbitan éthoxylé(s). Dans le présent texte, les esters de sorbitan éthoxylés sont aussi appelé « *polysorbates* », le terme « *ester de sorbitan* » désignant dans le présent texte les esters de sorbitan non éthoxylés, sauf indication expresse différente.

De préférence, l'ester de sorbitan non éthoxylé est choisi dans le groupe constitué par le monostéarate de sorbitan, le tristéarate de sorbitan, le monolaurate de sorbitan, le trilaurate de sorbitan, le monooléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le monopalmitate de sorbitan, le tripalmitate de sorbitan et les combinaisons de ceux-ci.

Le monooléate de sorbitan est disponible sous la marque Span 80® (de Croda).

De préférence, l'ester de sorbitan éthoxylé (ou polysorbate) comprend entre 3 et 40 groupes d'oxyde d'éthylène, de préférence entre 5 et 20 groupes d'oxyde d'éthylène.

De préférence, l'ester de sorbitan éthoxylé est choisi dans le groupe constitué par le monostéarate de sorbitan éthoxylé, le tristéarate de sorbitan éthoxylé, le monolaurate de sorbitan éthoxylé, le trilaurate de sorbitan éthoxylé, le monooléate de sorbitan éthoxylé, le trioléate de sorbitan éthoxylé, le monopalmitate de sorbitan éthoxylé, le tripalmitate de sorbitan éthoxylé et les combinaisons de ceux-ci.

Le monooléate de sorbitan 20 OE (c'est-à-dire avec 20 groupes d'oxyde d'éthylène) est disponible sous la marque SURFALINE SE80® (d'Arkema) ou Tween 80® (de Croda).

Le tensioactif non ionique peut comprendre, ou être, un (ou plusieurs) alkyl glucoside(s). En tant qu'alkyl glucoside utilisable dans l'invention, on peut citer le capryl glucoside, le caprylyl glucoside, le lauryl glucoside, le coco glucoside, l'hexyl glucoside, l'isooctyl glucoside, le décyl glucoside,et/ou l'undécyl glucoside. Ces alkyl glucosides peuvent être oxyalkylénés ou non (et plus particulièrement éthoxylés ou non).

L'émulsion peut comprendre une combinaison d'au moins deux tensioactifs non ioniques, en particulier chacun pouvant indépendamment être tel que décrit ci-dessus.

De préférence, la combinaison des au moins deux tensioactifs non ioniques comprend un sorbitan non éthoxylé tel que défini ci-dessus et un sorbitan éthoxylé comprenant entre 5 et 20 groupes d'oxyde d'éthylène, tel que décrit ci-dessus.

En addition ou en alternative à l'utilisation d'un ou plusieurs tensioactifs non ioniques (par exemple tels que décrits ci-dessus), l'émulsion selon l'invention peut comprendre, en tant qu'émulsifiant, au moins un agent colloïde protecteur. Les agents colloïdes protecteurs sont des émulsifiants bien connus de l'homme du métier. Au sens de la présente invention, ils désignent le groupe constitué de l'alcool polyvinylique, de l'acétate de polyvinyle et notamment de l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, des esters de cellulose et des gommes de xanthane.

Ainsi, de préférence, l'agent colloïde protecteur dans l'émulsion selon l'invention est choisi dans le groupe constitué des alcools polyvinyliques, des acétates de polyvinyle partiellement hydrolysés, des esters de cellulose, des gommes de xanthane et des mélanges de ceux-ci. L'acétate de polyvinyle hydrolysé est de préférence hydrolysé à un degré de 5 à 85 % en mole, de préférence de 5 à 75 % en mole.

L'au moins un émulsifiant de l'émulsion selon l'invention peut consister en au moins un agent colloïde protecteur.

Plus particulièrement, l'émulsion selon l'invention peut comprendre, en tant que l'au moins un émulsifiant, au moins un alcool polyvinylique et/ou au moins un acétate de polyvinyle hydrolysé, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs tensioactifs, en particulier un ou plusieurs tensioactifs non ioniques tels que décrits ci-dessus, notamment en combinaison avec un ou plusieurs tensioactifs non ioniques comprenant au moins une chaîne grasse. L'au moins un émulsifiant de l'émulsion selon l'invention peut consister en au moins un alcool polyvinylique et/ou au moins un acétate de polyvinyle hydrolysé, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs tensioactifs, en particulier un ou plusieurs tensioactifs non ioniques tels que décrits ci-dessus, notamment en combinaison avec un ou plusieurs tensioactifs non ioniques comprenant au moins une chaîne grasse.

L'émulsifiant selon l'invention peut consister en au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et optionnellement au moins un agent colloïde protecteur.

L'émulsifiant selon l'invention peut consister en au moins un agent colloïde protecteur et optionnellement au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse.

Alternativement, l'émulsion selon l'invention peut être exempte d'alcool polyvinylique. L'émulsion selon l'invention peut être exempte d'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, et peut plus particulièrement être exempte d'acétate de polyvinyle.

Plus particulièrement l'émulsion selon l'invention peut être exempte d'agent colloïde protecteur. L'absence d'agent colloïde protecteur dans l'émulsion permet notamment de réduire le temps de préparation de l'émulsion au niveau industriel, car l'agent colloïde protecteur (notamment l'acétate de polyvinyle) qui est sous forme solide nécessite une étape de dissolution préalable, et de minimiser les risques liés à la manipulation de poudres. En outre, la présence dans l'émulsion d'un agent colloïde protecteur peut augmenter la viscosité de l'émulsion, ce qui peut être indésirable pour certaines applications.

L'émulsion selon l'invention peut-être exempte d'ester de cellulose. L'émulsion peut être exempte de gomme de xanthane.

L'émulsifiant peut être présent dans l'émulsion selon l'invention en une quantité allant de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. En particulier, l'émulsion peut comprendre l'émulsifiant en une quantité de 0,1 à 0,5 % en poids, ou de 0,5 à 1 % en poids, ou de 1 à 2 % en poids, ou de 2 à 3 % en poids, ou de 3 à 4 %

en poids, ou de 4 à 5 % en poids, ou de 5 à 6 % en poids, ou de 6 à 7 % en poids, ou de 7 à 8 % en poids, ou de 8 à 9 % en poids, ou de 9 à 10 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut comprendre l'au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaine grasse en une quantité de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. En particulier, l'émulsion peut comprendre le tensioactif non ionique comprenant au moins une chaine grasse en une quantité de 0,1 à 0,5 % en poids, ou de 0,5 à 1 % en poids, ou de 1 à 2 % en poids, ou de 2 à 3 % en poids, ou de 3 à 4 % en poids, ou de 4 à 5 % en poids, ou de 5 à 6 % en poids, ou de 6 à 7 % en poids, ou de 7 à 8 % en poids, ou de 8 à 9 % en poids, ou de 9 à 10 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut comprendre l'au moins un agent colloïde protecteur en une quantité de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. En particulier, l'émulsion peut comprendre l'agent colloïde protecteur en une quantité de 0,1 à 0,5 % en poids, ou de 0,5 à 1 % en poids, ou de 1 à 2 % en poids, ou de 2 à 3 % en poids, ou de 3 à 4 % en poids, ou de 4 à 5 % en poids, ou de 5 à 6 % en poids, ou de 6 à 7 % en poids, ou de 7 à 8 % en poids, ou de 8 à 9 % en poids, ou de 9 à 10 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs destinés à procurer à la composition finale des propriétés/caractéristiques particulières. Ces additifs seront idéalement présents pour la polymérisation ou copolymérisation finale.

L'additif peut être choisi dans le groupe constitué par les agents anti-moussants, les agents de transferts de chaîne, les agents allongeurs de chaîne, les agents régulateurs de pH, les plastifiants et les mélanges de ceux-ci.

Le ou les additifs sont de préférence en une quantité de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

De préférence, l'émulsion selon l'invention comprend un ou plusieurs plastifiants, de préférence choisis dans le groupe constitué par les esters aliphatiques, tels que par exemple les phtalates, les adipates, les benzoates, les dérivés hydrogénés de ces molécules et les mélanges de ceux-ci. En particulier, le plastifiant peut être le diisononylcyclohexane, le di-isononyl cyclohexane dicarboxylate, et leur mélange. Le ou les plastifiants peuvent être

présents dans l'émulsion en une quantité de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut consister essentiellement en, ou consister en, l'au moins un peroxyde organique, l'au moins un émulsifiant, la combinaison d'au moins deux antigels et l'eau et optionnellement un ou plusieurs additifs tels que décrits ci-dessus. Par « *l'émulsion consiste essentiellement en des constituants* », on entend que la totalité de ces constituants représente au moins 90 % en poids, de préférence au moins 95 % en poids, plus préférentiellement au moins 98 % en poids, du poids total de l'émulsion. L'expression « *consiste en* » n'exclut pas la présence d'impuretés présentes à l'état de traces dans l'émulsion (par exemple, en une quantité inférieure ou égale à 1 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion), par exemple des impuretés apportées avec le peroxyde organique. Ainsi, dans des modes de réalisation, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un solvant organique, en une quantité inférieure ou égale à 1 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Dans d'autres modes de réalisation, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un solvant organique, par exemple en une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion. Par « *solvant organique* », on entend dans le présent texte les solvants organiques ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 1 % en poids à 0°C. L'émulsion selon l'invention peut consister essentiellement en, ou consister en, l'au moins un peroxyde organique, l'au moins au moins un émulsifiant, la combinaison d'au moins deux antigels, l'eau, un solvant organique (de préférence en une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion) et optionnellement un ou plusieurs additifs tels que décrits ci-dessus.

L'émulsion selon l'invention peut consister essentiellement en, ou consister en, l'au moins un peroxyde organique, l'au moins un émulsifiant, la combinaison d'au moins deux antigels et l'eau.

De préférence, l'émulsion selon l'invention a une coulabilité (ou temps d'écoulement) à 5°C, mesurée par une technique de coupe consistométrique, inférieure ou égale à 200 secondes, plus préférentiellement inférieure ou égale à 150 secondes, et encore plus avantageusement inférieure ou égale à 100 secondes. La coulabilité peut être mesurée selon la norme DIN 53211, avec un diamètre de la coupe de viscosité de 4 mm et une température de 5°C.

De manière particulièrement avantageuse, l'émulsion selon l'invention a une taille moyenne de gouttelettes inférieure ou égale à 10 µm, de

préférence inférieure ou égale à 3 µm. Avantageusement, l'émulsion selon l'invention a une taille maximale de gouttelette inférieure ou égale à 20 µm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 12 µm, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 8 µm. La taille des gouttelettes (moyenne et maximale) peut être déterminée par des moyens conventionnels en utilisant la technique de diffraction de la lumière. Les mesures peuvent être faites en utilisant un dispositif de Malvern Master Sizer 2000® à température ambiante.

De manière plus avantageuse, l'émulsion selon l'invention présente les tailles de gouttelettes mentionnées ci-dessus pendant la période de stockage, de préférence pendant une période d'au moins trois mois, plus préférentiellement d'au moins six mois.

De préférence, la concentration en peroxyde organique dans l'émulsion est homogène. Par « *concentration homogène* », on entend que l'écart entre les concentrations de peroxyde (en pourcentage massique) en haut et en bas de l'émulsion est inférieur à 3 %. La concentration du peroxyde organique peut être mesurée par HPLC sur un prélèvement effectué en haut de l'émulsion et un autre bas de l'émulsion.

De manière plus avantageuse, l'émulsion selon l'invention est homogène pendant la période de stockage, de préférence pendant une période d'au moins trois mois, plus préférentiellement d'au moins six mois.

Préparation de l'émulsion

L'invention concerne également un procédé de préparation de l'émulsion selon l'invention.

Le procédé de préparation selon l'invention comprend une étape de mélange de l'au moins un peroxyde organique, l'au moins un émulsifiant, la combinaison des au moins deux antigels et l'eau. Cette étape peut également comprendre le mélange ci-dessus avec d'autres constituants de l'émulsion lorsque l'émulsion en comporte, par exemple le mélange avec un ou des additifs (tels qu'un ou plusieurs plastifiants, *etc.*) tels que décrits dans la section précédente. Le mélange peut être effectué en une étape (les constituants étant tous ajoutés dans le mélange simultanément) ou en plusieurs étapes (un prémélange de certains constituants étant d'abord réalisé avant l'ajout d'autres constituants).

Le procédé comprend également une étape de mise en émulsion du mélange. Les étapes de mélange des constituants de l'émulsion et de mise en émulsion peuvent être simultanées. Alternativement, l'étape de mise en

émulsion peut être effectuée successivement à une première étape de mélange des constituants de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut être préparée en dispersant au moins l'émulsifiant et les antigels ainsi qu'éventuellement un ou plusieurs additifs, dans de l'eau pour obtenir une phase aqueuse homogène puis en ajoutant un ou plusieurs peroxydes organiques à ladite phase aqueuse, le tout étant ensuite émulsionné au cours d'une étape d'émulsion à une température de préférence inférieure à 5°C, de manière à limiter la dégradation prématurée du peroxyde et de préférence encore inférieure à -5°C. Alternativement, l'émulsifiant ou un ou plusieurs des émulsifiants peuvent être dissous dans le ou les peroxydes organiques avant d'être ajoutés à la phase aqueuse.

Les étapes mentionnées ci-dessus peuvent être exécutées dans l'ordre particulier indiqué ci-dessus, ou dans un ordre différent.

La température à laquelle on prépare l'émulsion n'est pas critique mais elle doit être suffisamment réduite pour éviter un taux important de décomposition du peroxyde organique dont le résultat serait une perte du titre. La température choisie dépend du peroxyde organique. Elle est par exemple comprise entre -15 et 10°C, de préférence de -10 à 5°C. De préférence, les étapes de mélange et de mise en émulsion sont effectuées à la même température, de préférence dans les gammes mentionnées ci-dessus.

Pour préparer l'émulsion aqueuse, on utilise de préférence de l'eau désionisée ou de l'eau distillée.

L'étape de mise en émulsion du procédé selon l'invention est de préférence réalisée avec un mélangeur à fort taux de cisaillement pour diviser et/ou homogénéiser au mieux le peroxyde dans la phase aqueuse. A titre d'exemple, on pourra citer des agitateurs à pales et à ancre à rotation mécanique, les agitateurs à hélice, c'est-à-dire un ou plusieurs agitateurs montés sur un arbre commun, les agitateurs à turbine, c'est-à-dire ceux comportant des chicanes fixes sur la cuve mélangeuse ou en position adjacente aux organes agitateurs. On peut également utiliser des broyeurs colloïdaux et des homogénéisateurs.

Selon une variante du procédé selon l'invention, on peut utiliser un mélangeur ultrasonique ou un mélangeur rotor-stator pour la mise en émulsion.

Suite à la préparation de l'émulsion, les étapes de pompage et d'introduction des émulsions dans un réacteur de polymérisation doivent généralement être effectuées le plus rapidement possible. C'est ainsi que les émulsions de peroxyde doivent avantageusement avoir une viscosité faible.

Ainsi, les émulsions de peroxydes organiques selon l'invention présentent de préférence une gamme de viscosité dynamique, à -10°C et à un taux de cisaillement de 100 s^{-1}, inférieure ou égale à 850 mPa.s, de préférence encore inférieure ou égale à 700 mPa.s, plus préférentiellement inférieure ou égale à 500 mPa.s, juste après production (les mesures de viscosité sont mesurées par exemples selon la norme DIN 53019 avec un appareil de type Viscotester Haake VT550, à -10°C et pour une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1}).

Leur coulabilité mesurée par une technique de coupe consistométrique est avantageusement inférieure ou égale à 200 secondes, plus préférentiellement inférieure ou égale à 150 secondes, et encore plus avantageusement inférieure ou égale à 100 secondes (mesurée par exemple selon la norme DIN 53211, avec un diamètre de la coupe de viscosité de 4 mm et une température de 5°C).

La taille moyenne de gouttelettes de l'émulsion est de préférence inférieure ou égale à 10 µm, de préférence encore inférieure ou égale à 3 µm. Avantageusement, la taille maximale de gouttelette de l'émulsion est inférieure ou égale à 20 µm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 12 µm, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 8 µm. La taille des gouttelettes (moyenne et maximale) peut être déterminée par des moyens conventionnels en utilisant la technique de diffraction de la lumière et les mesures peuvent être faites en utilisant un dispositif de Malvern Master Sizer 2000® à température ambiante.

Utilisation

La présente invention concerne aussi l'utilisation d'une émulsion telle que décrite ci-dessus, pour la polymérisation ou la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, en particulier d'un ou plusieurs monomères vinyliques, de préférence halogénés, et plus préférentiellement de chlorure de vinyle.

A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés utilisables dans l'invention, on peut citer les acrylates, les esters vinyliques, les monomères halogénure de vinyle, les éthers vinyliques, le butadiène et/ou les composés vinyliques aromatiques tels que le styrène.

De préférence, les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis dans le groupe constitué par les monomères halogénure de vinyle (c'est-à-dire les monomères vinyliques halogénés), et plus préférentiellement les monomères éthyléniquement insaturés sont le chlorure de vinyle.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère vinylique halogéné comprenant une étape de polymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés en présence d'une émulsion telle que décrite ci-dessus. Les monomères éthyléniquement insaturés peuvent être tels que décrits ci-dessus et sont plus préférentiellement le chlorure de vinyle. Le polymère vinylique halogéné préparé est de préférence un poly(chlorure de vinyle).

La polymérisation du ou des monomères éthyléniquement insaturés, de préférence la polymérisation du monomère chlorure de vinyle, a avantageusement lieu en suspension, de préférence à une température d'initiation allant de 45°C à 70°C.

L'émulsion peut être ajoutée directement dans le réacteur de polymérisation ou être pré-mélangée avec d'autres peroxydes organiques, de l'eau, de l'alcool polyvinylique et/ou d'autres additifs avant l'introduction de ce mélange dans le réacteur de polymérisation.

Polymère

Un autre objet de la présente invention se rapporte à un polymère vinylique halogéné obtenu (ou susceptible d'être obtenu) par polymérisation d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, tel que décrit ci-dessus, en présence de l'émulsion selon l'invention telle que décrite ci-dessus. La polymérisation peut être telle que décrite dans la section précédente.

De préférence, l'invention concerne un poly(chlorure de vinyle) obtenu (ou susceptible d'être obtenu) par polymérisation du chlorure de vinyle en présence de l'émulsion selon l'invention.

L'invention concerne aussi un polymère vinylique halogéné obtenu (ou susceptible d'être obtenu) par un procédé de préparation tel que décrit ci-dessus.

De tels polymères vinyliques halogénés présentent l'avantage d'avoir un taux de grains durs faible. Le taux de de grains durs peut être déterminé comme décrit dans l'article de O. Leachs, dans Kunststoffe, Vol. 50(4), 1960 pp 227-234.

Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Les émulsions suivantes ont été préparées (les quantités indiquées dans les tableaux ci-dessous sont exprimées en pourcentage massique par rapport au poids total de l'émulsion) :

[Table 1]

Emulsion n°	1	2	3	4	5	6
PVA	0,60	0,60	0,60	0,60		
Surfaline CS25	0,30	0,30	0,30	0,30		
Span 80					0,80	0,80
Tween 80					0,80	0,80
Ethanol	15,70		12,00	9,00	9,5	15
Propane-1,2-diol		20,60	4,80	8,25	6,5	6,5
Luperox 223	60,0	59,9	59,9	59,9		
Luperox 11M75					40,0	40,0
Eau déminéralisée	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[Table 2]

Emulsion n°	7	8	9	10	11	12
Surfaline R20	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Ethanol	9,5	14,2	11,1	13,0	20,4	9,5
Propane-1,2-diol	4,7		3,1	7,0	9,5	4,8
Luperox 223	59,5	59,9	59,9	60,4	60,4	60,4
Eau déminéralisée	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[Table 3]

Emulsion n°	13	14	15	16	17
Surfaline OC 23	0,55	0,55	0,56	0,56	0,55
Span 80	1,44	1,45	1,44	1,47	1,45
Ethanol	9,2	9,0	11,9	12,1	9,0
Propane-1,2-diol	7,5	7,5	7,6	7,5	7,7
Luperox 610	49,9	50,0	49,9	49,7	49,9
Eau déminéralisée	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

Qsp 100 = quantité suffisante pour atteindre 100 % du poids de l'émulsion.

La nature des composés utilisés est indiquée ci-dessous :

- Luperox 223 : peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyl) ;
- Luperox 11M75 : tert-butyl peroxypivalate

- Luperox 610 : 3-hydroxy 1,1-diméthylbutyl peroxynéodécanoate ;
- Surfaline CS25 : tensioactif non ionique, alcool en C_{16}-C_{18} éthoxylé (25OE)
- Surfaline OC 23 : tensioactif non ionique, alcool oléocétylique éthoxylé (23 OE)
- Surfaline R20 : tensioactif non ionique, huile de ricin éthoxylée (20OE)
- Span 80 : tensioactif non ionique monooléate de sorbitane ;
- Tween 80 : tensioactif non ionique, monooléate de sorbitane polyéthoxylé ;
- PVA : acétate de polyvinyle avec un taux d'hydrolyse de 72,5 % en mole (Alcotex 72.5).

Les émulsions 4, 5, 7, 12, 13, 14 et 17 correspondent à des émulsions selon l'invention, les émulsions 1, 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 15 et 16 sont des émulsions comparatives.

Les émulsions ont été préparées de la manière décrite ci-après.

Dans le réacteur, la phase aqueuse contenant le ou les émulsifiants (à l'exception du Span 80), l'antigel et l'eau a été agitée entre 500 et 1000 tours par minute (tpm) avec un agitateur à hélices (IKA RW 20) équipé avec une tige à ancre, et maintenue à -5°C (Celsius) pendant 5 minutes. Le Span 80 a été ajouté à -5°C sous agitation au peroxyde organique et ce mélange a été agité pendant 5 minutes.

Les peroxydes organiques (avec le Span 80 le cas échéant) ont été ajoutés progressivement dans le réacteur contenant la phase aqueuse. L'agitation a été maintenue pendant trois minutes à 2000 tpm. L'ensemble a ensuite été fortement agité à l'aide d'un « *Ultraturrax type S-25N 18G* » pendant deux minutes à 9500 tpm, puis sous agitation à l'aide d'une pâle à 1000 tpm pendant une minute. Chaque émulsion se fait sur 200 grammes au total.

Les émulsions ont ensuite été transférées dans un récipient en plastique, le récipient a été fermé et les émulsions ont été stockées à -20°C pendant le temps indiqué.

Le temps d'écoulement à 5°C (coupe de viscosité à 5°C), les tailles moyenne et maximale des gouttelettes, en volume, sur une période de 4 ou 6 mois, ainsi que la concentration de peroxyde organique en haut et bas de la phase aqueuse de l'émulsion (en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse) ont été déterminées, comme indiqué ci-dessous.

Les mesures de temps d'écoulement sont réalisées à l'aide de coupes consistométriques selon la norme DIN 53211 (diamètre de la coupe de viscosité : 4 mm), bien connue de l'homme du métier. La mesure se fait sur 100 g d'émulsion après conditionnement à +5°C. Les mesures de temps d'écoulement sont exprimées en secondes et la précision est de ±10 % de la valeur indiquée.

La taille moyenne des gouttelettes ainsi que la taille maximale de gouttelettes sont déterminées par des moyens conventionnels en utilisant la technique de diffraction de la lumière. Les mesures sont faites en utilisant un dispositif de Malvern Master Sizer 2000® à température ambiante. La taille moyenne des gouttelettes ainsi que la taille maximale de gouttelettes sont données avec une précision de ± 0,5 µm (micromètre).

Après 6 mois de stockage à -20°C, un échantillon du haut de l'émulsion (prélevé dans le premier centimètre sous la surface de l'émulsion) et un échantillon du bas de l'émulsion (prélevé dans le premier centimètre à partir du fond de l'émulsion) ont été pris puis analysés pour déterminer la concentration en peroxyde organique. Les concentrations de peroxyde organique dans la phase aqueuse ont été déterminées sur un UPLC H-class de Waters avec une précision de ± 1 %.

Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

[Table 4]

Emulsion n°	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Après la préparation de l'émulsion (T_0)						
Coupe de viscosité à 5°C (s)	82	495	123	182	27	19
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,6	1,8	1,4	1,6	0,8	2
Taille maximale	5,8	15,1	7,6	5,0	2,2	5

de gouttelettes (µm)						
A T_0 + 1 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	5,8	2,8	2,7	1,6	0,9	Non mesurable car démixtion après une période d'environ 1 mois
Taille maximale de gouttelettes (µm)	26,3	20,0	7,6	5,0	2,2	
A T_0 + 2 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	8,3	2,7	3,3	2,1	0,8	Non mesurable car démixtion
Taille maximale de gouttelettes (µm)	30,2	20,0	10,0	5,8	2,2	
A T_0 + 3 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	10,4	2,7	4,6	2,4	0,8	Non mesurable car démixtion
Taille maximale de gouttelettes (µm)	34,7	20,0	15,1	6,6	2,2	
A T_0 + 4 mois						

Taille moyenne de gouttelettes (µm)	11,4	2,7	5,5	2,6	0,9	Non mesurable car démixtion
Taille maximale de gouttelettes (µm)	39,8	20,0	17,4	6,6	2,2	
A T_0 + 5 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	Non mesuré				0,9	Non mesurable car démixtion
Taille maximale de gouttelettes (µm)					2,2	
A T_0 + 6 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	Non mesuré				0,9	Non mesurable car démixtion
Taille maximale de gouttelettes (µm)					2,2	

[Table 5]

Emulsion n°	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Après la préparation de l'émulsion (T_0)						

Coupe de viscosité à 5°C (s)	39	23	24	33	15	34
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,5	1,4	1,7	1,6	19,8	1,3
Taille maximale de gouttelettes (µm)	3,8	3,8	5	4,4	69,2	3,3
A T_0 + 1 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,7	2,4	2,1	Non mesuré	Non mesurable car démixtion après une période d'environ 1 mois	1,5
Taille maximale de gouttelettes (µm)	4,4	6,6	5,8			3,8
A T_0 + 2 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,8	3,5	2,3	6,4	Non mesurable car démixtion	1,5
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5	8,7	6,6	20		3,8
A T_0 + 3 mois						

Taille moyenne de gouttelettes (µm)	2	4,3	2,6	7,8	Non mesurable car démixtion	1,8
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5	13,2	6,6	26,3		4,4
A T_0 + 4 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	2,1	5	2,7	10,4	Non mesurable car démixtion	1,9
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5,8	15,1	7,6	30,2		5
A T_0 + 5 mois						
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	2,2	5,2	2,9	12,9	Non mesurable car démixtion	2
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5,8	17,4	7,6	45,7		5
A T_0 + 6 mois						
Taille moyenne	2,5	8,8	3,1	Non mesurable	Non mesurable	2,1

de gouttelettes (µm)				car démixtion	car démixtion	
Taille maximale de gouttelettes (µm)	6,6	91,2	8,7			5,8
Concentration en haut (%)	Non mesuré					60,5
Concentration en bas (%)						60,6

[Table 6]

Emulsion n°	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
Après la préparation de l'émulsion (T_0)					
Coupe de viscosité à 5°C (s)	39	33	65	54	34
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,3	1,4	1,1	0,9	1,2
Taille maximale de gouttelettes (µm)	3,8	4,4	3,3	2,9	3,3
A T_0 + 1 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,3	1,4	5,8	Non mesurable car démixtion	1,3
Taille maximale de gouttelettes (µm)	3,8	3,8	52,5		3,8
A T_0 + 2 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,4	1,5	14,2	Non mesurable car démixtion	1,2
Taille maximale	3,8	4,4	104,7		3,3

de gouttelettes (µm)					
A T_0 + 3 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,4	1,5	Non mesurable car démixtion	Non mesurable car démixtion	1,3
Taille maximale de gouttelettes (µm)	4,4	4,4			3,8
A T_0 + 4 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,3	1,5	Non mesurable car démixtion	Non mesurable car démixtion	1,3
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5	5			3,8
A T_0 + 5 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,5	1,5	Non mesurable car démixtion	Non mesurable car démixtion	1,3
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5	5			3,8
A T_0 + 6 mois					
Taille moyenne de gouttelettes (µm)	1,2	1,7	Non mesurable car démixtion	Non mesurable car démixtion	1,2
Taille maximale de gouttelettes (µm)	5	11,5			4,4
Concentration en haut (%)	49,2	48,9			48,6
Concentration en bas (%)	48,6	48,3			48,1

On constate que l'émulsion n°4 selon l'invention présente après 4 mois de stockage une taille de gouttelettes moyenne et maximale plus faible que

les émulsions comparatives comprenant plus de 9,5 % en poids d'éthanol (émulsions n°1 et 3) ou comprenant uniquement du propane-1,2-diol (émulsion n°2). La plus faible taille de gouttelettes apporte un avantage pendant l'application en polymérisation. Le polymère sera de meilleure qualité, et en particulier présentera moins de grains durs.

On remarque également que l'émulsion n°5 selon l'invention est plus stable que l'émulsion n°6 comparative, qui se déphasage après environ 1 mois de stockage. Au contraire, l'émulsion n°5 reste stable sur au moins 6 mois et maintient une taille de gouttelettes moyenne et maximale faible sur toute cette période.

Les émulsions n°7 et 12 selon l'invention restent stables sur une période de temps d'au moins 6 mois, avec une taille de gouttelettes moyenne et maximale qui reste faible. L'émulsion n°12 montre aussi une concentration de peroxyde organique en haut et en bas de l'émulsion homogène après 6 mois. Comparé aux émulsions n°8 et 9 comparatives, les émulsions n°7 et 12 présentent une taille de gouttelettes moyenne et maximale plus faible dès le premier mois de stockage et en particulier après 6 mois de stockage. En outre, les émulsions comparatives n°10 et 11 sont moins stables et subissent une démixtion après 1 mois pour l'émulsion 11 et après entre 5 et 6 mois pour l'émulsion 10.

Enfin, les émulsions comparatives n°15 et 16 sont peu stables et une démixtion est observée dès le premier mois en ce qui concerne l'émulsion n°16 et au bout de 3 mois en ce qui concerne l'émulsion n°15. Les émulsions n°13, 14 et 17 selon l'invention restent quant à elles stables sur une période d'au moins 6 mois et conservent une taille de gouttelettes moyenne et maximale faible sur cette période. Elles montrent aussi une concentration de peroxyde organique en haut et en bas de l'émulsion homogène après 6 mois.

Les émulsions selon l'invention ont en outre un temps d'écoulement après leur préparation suffisamment faible.

Revendications

1. Emulsion de peroxyde organique comprenant :
- au moins un peroxyde organique ;
- au moins un émulsifiant comprenant au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et/ou un agent colloïde protecteur ;
- une combinaison d'au moins deux antigels comprenant un premier antigel en une quantité inférieure ou égale à 9,5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion consistant en l'éthanol, et au moins un deuxième antigel ; et
- de l'eau.

2. Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle l'au moins un deuxième antigel est un alcool, de préférence choisi dans le groupe constitué par les monoalcools, les diols, les triols et les mélanges de ceux-ci.

3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'au moins un deuxième antigel est choisi dans le groupe constitué du méthanol, de l'éthylène glycol, du 2-propanol, du 1-propanol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du glycérol, du butan-1-ol, du butan-2-ol, du butan-1,3-diol, du butan-1,4-diol, du diéthylène glycol et des mélanges de ceux-ci.

4. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle l'au moins un deuxième antigel comprend, de préférence consiste en, du propane-1,2-diol.

5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le deuxième antigel est présent en une quantité de 3 à 17 % en poids, de préférence de 3 à 9 % en poids, plus préférentiellement de 3 à 8 % par rapport au poids total de l'émulsion.

6. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la combinaison des au moins deux antigels est présente en une

quantité de 10 à 40 % en poids, de préférence de 15 à 25 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

7. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle l'au moins un peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué des peroxydicarbonates, des peroxyesters, des peroxydes de diacyle et des combinaisons de ceux-ci.

8. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle l'au moins un peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué du tert-amyl peroxypivalate, du tert-butyl peroxypivalate, du tert-butyl peroxynéodécanoate, du tert-amyl peroxynéodécanoate, du 3-hydroxy-1,1 diméthylbutyl peroxynéodécanoate, du cumyl peroxynéodécanoate, du peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyl), du peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyl), et de mélanges de ceux-ci.

9. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle l'au moins un peroxyde organique est présent en une quantité de 40 à 80 % en poids, de préférence de 45 à 60 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

10. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle l'au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse est choisi dans le groupe constitué par les alcools gras oxyalkylénés, les acides gras oxyalkylénés, les huiles végétales ou animales oxyalkylénés, les polysorbates, les esters de sorbitan, les alkyl glucosides, les alkyl glucosides oxyalkylénés et les mélanges de ceux-ci.

11. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle l'au moins un émulsifiant comprend au moins un agent colloïde protecteur, de préférence au moins un alcool polyvinylique et/ou un acétate de polyvinyle hydrolysé.

12. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 10, dépourvue d'alcool polyvinylique et d'acétate de polyvinyle hydrolysé.

13. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle l'au moins un émulsifiant consiste en l'au moins un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne grasse et optionnellement au moins un agent colloïde protecteur, de préférence au moins un alcool polyvinylique et/ou un acétate de polyvinyle hydrolysé.

14. Procédé de préparation d'une émulsion selon l'une des revendications 1 à 13, comprenant les étapes suivantes :

- le mélange de l'au moins un peroxyde organique, l'au moins un émulsifiant, la combinaison des au moins deux antigels et l'eau ; et
- la mise en émulsion du mélange.

15. Utilisation de l'émulsion selon l'une des revendications 1 à 13, pour la polymérisation ou la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, en particulier des monomères vinyliques, de préférence halogénés, et plus préférentiellement le chlorure de vinyle.

16. Polymère vinylique halogéné obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé en présence de l'émulsion selon l'une des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2021/050927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/18(2006.01)i; ***C08F 2/30***(2006.01)i; ***C08F 4/34***(2006.01)i; ***C08F 14/06***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2021014083 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 January 2021 (2021-01-28) claims	1-16
X	WO 03095500 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; DE JONG JOHANNES JACOBUS THEOD [NL] ET AL.) 20 November 2003 (2003-11-20)	16
A	examples	1-15
X	DISCLOSED ANONYMOUSLY. "NON FREEZING, AQUEOUS PEROXIDE EMULSIONS" *RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, UK, GB,* Vol. 215, 01 March 1982 (1982-03-01), page 63 ISSN: 0374-4353, XP002049544	16
A	the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 September 2021	**04 October 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Thomas, Dominik** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2021/050927

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021014083 A1	28 January 2021	FR 3099161 A1	29 January 2021
		TW 202116819 A	01 May 2021
		WO 2021014083 A1	28 January 2021
WO 03095500 A1	20 November 2003	AT 304555 T	15 September 2005
		AU 2003240466 A1	11 November 2003
		BR 0311441 A	22 March 2005
		CN 1659189 A	24 August 2005
		DE 60301625 T2	14 June 2006
		EP 1501875 A1	02 February 2005
		ES 2249720 T3	01 April 2006
		JP 4271141 B2	03 June 2009
		JP 2005524740 A	18 August 2005
		KR 20040106473 A	17 December 2004
		MX PA04011058 A	14 February 2005
		RU 2303043 C2	20 July 2007
		TW I297012 B	21 May 2008
		US 2005171275 A1	04 August 2005
		WO 03095500 A1	20 November 2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2021/050927

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F2/18 C08F2/30 C08F4/34 C08F14/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2021/014083 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 janvier 2021 (2021-01-28) revendications	1-16

X	WO 03/095500 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; DE JONG JOHANNES JACOBUS THEOD [NL] ET AL.) 20 novembre 2003 (2003-11-20)	16
A	exemples	1-15

X	DISCLOSED ANONYMOUSLY: "NON FREEZING, AQUEOUS PEROXIDE EMULSIONS", RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, UK, GB, vol. 215, 1 mars 1982 (1982-03-01), page 63, XP002049544, ISSN: 0374-4353	16
A	le document en entier	1-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 septembre 2021	04/10/2021

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Thomas, Dominik

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2021/050927

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2021014083 A1	28-01-2021	FR 3099161 A1	29-01-2021
		TW 202116819 A	01-05-2021
		WO 2021014083 A1	28-01-2021
WO 03095500 A1	20-11-2003	AT 304555 T	15-09-2005
		AU 2003240466 A1	11-11-2003
		BR 0311441 A	22-03-2005
		CN 1659189 A	24-08-2005
		DE 60301625 T2	14-06-2006
		EP 1501875 A1	02-02-2005
		ES 2249720 T3	01-04-2006
		JP 4271141 B2	03-06-2009
		JP 2005524740 A	18-08-2005
		KR 20040106473 A	17-12-2004
		MX PA04011058 A	14-02-2005
		RU 2303043 C2	20-07-2007
		TW I297012 B	21-05-2008
		US 2005171275 A1	04-08-2005
		WO 03095500 A1	20-11-2003