

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.04.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.10.15 Bulletin 15/41.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : PIRRI ROSANGELA, HAJJI PHI-
LIPPE et SCHIPPER CHRISTIAAN A..

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

54 COMPOSITION DE POUDRE DE POLYMERE ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

57 La présente invention concerne une poudre de poly-
mère non poussiéreuse, sa composition et son procédé de
préparation.

En particulier, la présente invention concerne une
poudre de polymère non poussiéreuse, ladite poudre de po-
lymère étant composée de particules de latex agrégées et
le procédé de préparation desdites particules de latex.

Plus particulièrement la présente invention concerne
une poudre de polymère non poussiéreuse, ladite poudre
de polymère est composée de particules de latex agrégées
et lesdites particules de latex sont préparées par un procédé
de polymérisation à étapes multiples.



Composition de poudre de polymère et son procédé de préparation

[Domaine de l'invention]

5 [001] La présente invention concerne une poudre de polymère non poussiéreuse, sa composition et son procédé de préparation.

[002] En particulier, la présente invention concerne une poudre de polymère sans poussières, ladite poudre de polymère étant composée de particules de latex agrégées et le procédé de préparation desdites particules de latex.

10 [003] Plus particulièrement la présente invention concerne une poudre de polymère sans poussières, ladite poudre de polymère est composée de particules de latex agrégées et lesdites particules de latex sont préparées par un procédé de polymérisation à étapes multiples.

15

[Problème technique]

[004] Des poudres de polymère comprenant des polymères ayant une caractéristique spécifique (telle que la composition de polymère, la température de transition vitreuse ou une plage de poids
20 moléculaire spécifique, pour ne citer que quelques caractéristiques) sont des produits largement utilisés, tels que des additifs pour différents polymères ou résines plastiques afin d'améliorer le comportement à la transformation de ces différents polymères ou résines plastiques, ou pour améliorer leurs
25 performances.

[005] De tels additifs, ou plus spécifiquement des additifs de polymères ou résines plastiques comprennent des additifs qui sont utilisés pour contrôler les caractéristiques rhéologiques des résines plastiques et ainsi optimisent la transformation de la
30 résine et augmentent l'efficacité de la transformation de la résine (appelés ci-après « process aids »).

[006] Généralement, ces poudres de polymère qui sont des process aids, sont composées de particules de latex agrégées. L'agrégation peut être obtenue par coagulation sous agitation en mélangeant le
35 latex de polymère avec une solution aqueuse d'électrolyte ou par séchage par pulvérisation du latex de polymère.

[007] Cependant, la manipulation et le traitement de ces poudres sont désavantageux, en ce qui concerne les aspects de sécurité et sanitaires, en raison de la teneur élevée en particules fines.

[008] La manipulation des poudres est également difficile en raison de la faible aptitude à l'écoulement des poudres.

[009] L'objectif de la présente invention est de proposer une composition de poudre de polymère non poussiéreuse.

[010] Un objectif de la présente invention est également de décrire une composition de poudre de polymère ayant une faible teneur en fines.

[011] Un autre objectif de la présente invention est d'éviter une poudre trop fine et d'obtenir une poudre de polymère avec des particules plus grosses.

[012] Un objectif additionnel de la présente invention est l'adaptation de la composition de poudre de polymère de la poudre de polymère en fonction de la composition en monomères des polymères respectifs, en particulier la composition en monomères des polymères d'étapes respectives d'une poudre de polymère obtenue par un procédé à étapes multiples.

[013] Un autre objectif supplémentaire de la présente invention est un procédé pour fabriquer une composition de poudre de polymère qui est non poussiéreuse et a une faible teneur en fines.

[014] Un autre objectif additionnel est la description d'un procédé pour préparer une composition de poudre de polymère d'un polymère à étapes multiples qui est non poussiéreuse, avec une faible teneur en fines, et estimer la composition de polymère et la proportion des étapes respectives en fonction de la composition et la Tg correspondante du polymère de la dernière étape.

[CONTEXTE DE L'INVENTION] Art antérieur

[015] Le document US 4 892 910 décrit des poudres de polymère à faible teneur en fines et un procédé pour fabriquer celles-ci par séchage par pulvérisation. Ladite poudre est obtenue par

agrégation de particules de polymère d'une dispersion aqueuse comprenant au moins deux particules (A) et (B) de polymères en émulsion différentes. Cela présente un inconvénient en ce que deux différent polymères doivent être préparés séparément, qui doivent être mélangés dans une certaine proportion et que les deux particules de polymère différentes doivent être compatibles l'une avec l'autre.

[016] Le document WO 2008/104701 décrit des « process aids » qui sont des copolymères (méth)acryliques. Les copolymères sont fabriqués par polymérisation en émulsion et sont récupérés sous la forme d'une poudre sèche par séchage par pulvérisation. Les polymères (méth)acryliques sont des polymères simples non obtenus par un procédé à étapes multiples.

[017] Le document US2012/0142796 décrit des « process aids » utilisés pour la préparation de matrices expansées (mousses) et pour des compositions de résines en chlorure de vinyle contenant ceux-ci. Le process aid est obtenu par un procédé à étapes multiples conduisant à des particules de polymère comprenant deux polymères (méth)acryliques de poids moléculaire différents. Le procédé décrit un procédé avec une première étape, la préparation d'un polymère (méth)acrylique ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre 10 000 et 300 000 et en tant que deuxième étape, la préparation d'un polymère (méth)acrylique ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre 2 000 000 et 7 000 000 en présence de la première étape.

[018] Le document US2005/0049332 décrit un procédé pour produire un polymère linéaire sous forme de poudre, ayant des propriétés poudre améliorées. Le procédé est un procédé de coagulation à deux étapes d'un latex d'un polymère multicouche. Le polymère multicouche comprend un polymère linéaire ayant une température de transition vitreuse inférieure à 40 °C et un autre polymère linéaire ayant une température de transition vitreuse plus élevée (polymère dur). Pour ce procédé de coagulation, il est important que le polymère dur soit la couche la plus externe ou qu'au plus 30 % en poids du polymère ayant une température de transition

vitreuse plus élevée soit présent dans la couche la plus externe, la partie restante étant une couche interne du polymère multicouche.

5 **[019]** Le document US2005/0250880 décrit une composition polymère ayant une température de transition vitreuse basse. La composition polymère comprend une première étape polymère ayant une transition vitreuse d'au plus 20 °C et une deuxième étape polymère ayant une transition vitreuse d'au moins 30 °C. Les compositions polymères
10 sont isolées sous forme de poudres, plus spécifiquement, elles sont co-isolées par ajout d'autre particules de polymère et ensuite co-coagulées ou co-séchées par pulvérisation de la totalité.

15 **[Brève description de l'invention]**

[020] De manière inattendue il a été découvert qu'une composition de polymère sous forme de particules de polymère comprenant
 au moins une étape formant une couche (B) comprenant
 un polymère (B1) ayant une température de transition
20 vitreuse d'au moins 60 °C et
 au moins une étape formant une couche (A) comprenant
 un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C,
obtenu par un procédé à étapes multiples caractérisé en ce que la
25 proportion en poids r de la couche (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids, produit une poudre de polymère non poussiéreuse avec une faible teneur en fines.

30 **[021]** De manière inattendue il a également été découvert une composition de polymère sous forme de particules de polymère comprenant
 au moins une étape formant une couche interne (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de
35 transition vitreuse d'au moins 60 °C et

au moins une étape formant une couche externe (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C,

obtenue par un procédé à étapes multiples, caractérisée en ce que la proportion en poids r de la couche externe (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids, produit une poudre de polymère sans poussières avec une faible teneur en fines après agglomération des particules de polymère pour former la poudre de polymère.

[022] De manière inattendue il a été observé qu'un procédé pour fabriquer une composition de polymère comprenant les étapes de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (B_m) pour obtenir la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C en présence du polymère obtenu dans l'étape a)

dans lequel la proportion en poids r de la couche (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids, produit une poudre de polymère sans poussières avec une faible teneur en fines après agglomération des particules de polymère pour former la poudre de polymère.

[Description détaillée de l'invention]

[023] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition de polymère sous forme de particules de polymère comprenant

au moins une étape formant une couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

au moins une étape formant une couche (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C,

obtenue par un procédé à étapes multiples, caractérisée en ce que la proportion en poids r de la couche (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids.

[024] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne une composition de polymère sous forme de particules de polymère comprenant

au moins une étape formant une couche interne (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

au moins une étape formant une couche externe (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C,

obtenue par un procédé à étapes multiples, caractérisée en ce que la proportion en poids r de la couche externe (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids.

20

[025] Dans un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé pour fabriquer une composition de polymère comprenant les étapes de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (B_m) pour obtenir la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C en présence du polymère obtenu dans l'étape a)

dans lequel la proportion en poids r de la couche (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids.

35

[026] Le terme « poudre de polymère », dans le présent contexte, désigne un polymère comprenant des grains de poudre de l'ordre d'au moins 1 micromètre (μm) obtenu par agglomération de particules primaires comprenant un polymère de l'ordre du nanomètre.

[027] Le terme « particule primaire », dans le présent contexte, désigne une particule comprenant un copolymère de l'ordre du nanomètre. De préférence, la particule primaire a une taille de particule moyenne en poids comprise entre 50 nm et 500 nm.

[028] Le terme « non poussiéreuse », dans le présent contexte, signifie que la poudre de polymère a une faible teneur en fines.

[029] Le terme « faible teneur en fines », dans le présent contexte, signifie que la poudre de polymère a une valeur D10 de taille de particule qui est supérieure à 10 μm .

[030] Le terme « taille de particule », dans le présent contexte, désigne le diamètre moyen en volume d'une particule considérée comme étant sphérique.

[031] Le terme « copolymère », dans le présent contexte, signifie que le polymère est constitué d'au moins deux monomères différents.

[032] « Polymère à étapes multiples », dans le présent contexte, désigne un polymère formé de façon séquentielle par un procédé de polymérisation à étapes multiples. Il est préféré un procédé de polymérisation en émulsion à étapes multiples dans lequel le premier polymère est un polymère de première étape et le deuxième polymère est un polymère de deuxième étape, c'est-à-dire que le deuxième polymère est formé par polymérisation en émulsion en présence du premier polymère en émulsion, avec au moins deux étapes qui sont différentes en termes de composition.

Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne tous les types de monomères acryliques et méthacryliques.

[034] Le terme « polymère (méth)acrylique », dans le présent contexte, signifie que le polymère (méth)acrylique comprend essentiellement des polymères comprenant des monomères (méth)acryliques qui constituent 50 % en poids ou plus du polymère (méth)acrylique.

[035] En ce qui concerne la particule de polymère sphérique, qui est la particule primaire qui constitue par agglomération la poudre de polymère de l'invention, celle-ci a une taille de particule moyenne en poids comprise entre 20 nm et 500 nm. De préférence, la taille de particule moyenne en poids du polymère est comprise entre 50 nm et 400 nm, plus préférentiellement entre 75 nm et 350 nm et avantageusement entre 80 nm et 300 nm.

10 [036] La particule de polymère a une structure multicouche comprenant au moins une couche (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C et une autre couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C. De préférence le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C dans la couche (A) est la couche externe de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

20 [037] La particule de polymère selon l'invention est obtenue par un procédé à étapes multiples, par exemple deux ou trois étapes ou plus.

[038] De préférence, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C dans la couche (A) est fabriqué dans la dernière étape du procédé à étapes multiples. Le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C dans la couche (A) forme la couche externe ou enveloppe externe de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

30 [039] Il peut exister des couches intermédiaires additionnelles fabriquées par des étapes intermédiaires entre le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C dans la couche (A) et la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C.

[040] La proportion en poids r de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale est au moins 1 % en poids et de préférence au moins 2 % en poids.

5 [041] Selon l'invention, la proportion r de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale doit être adaptée sur la base de la composition du polymère (A1) et particulièrement en fonction de sa température de transition vitreuse.

10

[042] La proportion en poids r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule complète de polymère est définie par la formule suivante (1) :

$$[043] \quad r = be^{aT} + 1 + \frac{1}{363 - T} \quad (1)$$

15 [044] dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche externe (A) et l'exposant a et le facteur b sont des paramètres ajustables.

20 [045] Pour la proportion minimale en poids r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale l'exposant a est au moins 0,024 et le facteur b est au moins 0,0053.

[046] De préférence, pour la proportion maximale en poids r de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule
25 de polymère totale l'exposant a est d'au plus 0,028 et le facteur b est d'au plus 0,007.

[047] De préférence, le polymère (A1) selon l'invention a une température de transition vitreuse comprise entre 200K et 333K.

30

[048] Plus spécifiquement, la proportion en poids r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule complète de polymère pour une T_g comprise entre 200K et 333K du polymère (A1) est définie par la formule suivante (2) :

$$35 \quad [049] \quad r = b_1 e^{a_1 T} \quad (2)$$

[050] dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche externe (A) et l'exposant a_1 et le facteur b_1 sont des paramètres ajustables.

5 [051] Pour la proportion en poids minimale r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale l'exposant a_1 est au moins 0,0255 et le facteur b_1 est au moins 0,0055.

10 [052] De préférence, pour la proportion maximale en poids r de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale a_1 est d'au plus 0,28 et b_1 est d'au plus 0,007.

[053] La température de transition vitreuse T_g peut être estimée, 15 par exemple, par des procédés dynamiques tels que l'analyse thermo-mécanique.

[054] Dans le cas de la présente invention, afin de calculer la quantité nécessaire du polymère (A1) selon l'équation (1), les monomères pour former le polymère (A1) peuvent être polymérisés 20 seuls, afin d'obtenir un échantillon de polymère (A1) pour estimer et mesurer sa température de transition vitreuse T_g . Si la température de transition vitreuse T_g du polymère (A1) est déjà connue, la quantité nécessaire de polymère (A1) basée sur la proportion r peut être calculée selon l'équation (1).

25

[055] La poudre de polymère de l'invention est sous forme de particules. Une particule de poudre de polymère comprend des particules de polymère primaires agglomérées fabriquées par un procédé à étapes multiples.

30

[056] **En ce qui concerne la poudre de polymère** de l'invention, celle-ci a une taille de particule médiane en volume D_{50} comprise entre 1 μm et 500 μm . De préférence la taille de particule médiane en volume de la poudre de polymère est comprise entre 10 μm et 35 400 μm , plus préférentiellement entre 15 μm et 350 μm et avantageusement entre 20 μm et 300 μm .

[057] Le D10 de la distribution de taille de particule en volume est au moins 7 μm et de préférence 10 μm .

[058] Le D90 de la distribution de taille de particule en volume est d'au plus 500 μm et de préférence 400 μm , plus préférablement d'au plus 250 μm .

[059] En ce qui concerne le polymère (A1), il peut être mentionné des homopolymères et des copolymères comprenant des monomères avec des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques.

10 [060] De préférence, le polymère (A1) est un polymère (méth)acrylique. Un polymère (méth)acrylique selon l'invention est un polymère comprenant au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids et plus préférablement au moins 70 % en poids de monomères provenant de monomères acryliques ou méthacryliques.

15 Le polymère (méth)acrylique selon l'invention comprend moins de 50 % en poids, de préférence moins de 40 % en poids et plus préférablement moins de 30 % en poids de monomères non acryliques ou méthacryliques, qui peuvent être copolymérisés avec les monomères acryliques ou méthacryliques.

20 [061] Plus préférablement, le polymère (A1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préférablement, le polymère (A1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

25 [062] De manière préférée entre toutes, les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (A1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et leurs mélanges, à condition que le polymère (A1) ait

30 une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C.

[063] Plus préférablement la température de transition vitreuse T_g du polymère (A1) est comprise entre -50 °C et 50 °C, encore plus

35 préférablement entre -40 °C et 30 °C et avantageusement entre -30 °C et 30 °C.

[064] De préférence, le poids moléculaire moyen en masse M_w du polymère (A1) est inférieur à 1 000 000 g/mol, plus préférablement inférieure à 500 000 g/mol et de manière préférée entre toutes inférieure à 300 000 g/mol.

5

[065] En ce qui concerne le polymère (B1), il peut être mentionné des homopolymères et des copolymères comprenant des monomères avec des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques. De
10 préférence, le polymère (B1) est également un polymère (méth)acrylique.

[066] De préférence, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préférablement, le polymère (B1) comprend au
15 moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

[067] De manière préférée entre toutes les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (B1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le
20 méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et des mélanges de ceux-ci, à condition que le polymère (B1) ait une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C.

[068] Avantageusement le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de motifs de monomère provenant du méthacrylate de méthyle.

25

[069] De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (B1) est comprise entre 60 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préférablement comprise entre 80 °C et 150 °C, avantageusement entre 90 °C et
30 150 °C et plus avantageusement entre 100 °C et 150 °C.

[070] De préférence, le poids moléculaire moyen en masse du polymère (B1) est au moins 300 000 g/mol, de préférence au moins 500 000 g/mol et plus préférablement au moins 1 000 000 g/mol.

35

[071] En ce qui concerne le procédé pour fabriquer la composition de polymère selon l'invention, celui-ci comprend les étapes de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (B_m) pour obtenir la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C

dans lequel la proportion en poids r de la couche obtenue (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 % en poids.

[072] De préférence l'étape a) est conduite avant l'étape b). De façon plus préférable, l'étape b) est effectuée en présence du polymère (B) obtenu dans l'étape a).

[073] Avantageusement, le procédé pour fabriquer la composition de polymère selon l'invention est un procédé à étapes multiples qui comprend les étapes successives de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (B_m) pour obtenir la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C en présence du polymère obtenu dans l'étape a)

dans lequel la proportion en poids r de la couche obtenue (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids de préférence au moins 2 % en poids.

[074] Les monomères ou mélanges de monomère respectifs (A_m) et (B_m) pour former les couches (A) et (B) respectivement comprenant les polymères (A1) et (B1) respectivement et les caractéristiques des

polymères (A1) et (B1) respectifs sont les mêmes que celles précédemment définies.

5 [075] La proportion en poids r en % en poids de la couche (A) comprenant le polymère (A1) fabriquée par le procédé de fabrication dans le cadre de la composition complète de polymère est définie par la formule suivante (3) :

$$[076] \quad r = be^{aT} + 1 + \frac{1}{363 - T} \quad (3)$$

10 [077] dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche externe (A) et l'exposant a et le facteur b sont des paramètres.

[078] Pour la proportion en poids r minimale en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale l'exposant a est au moins 0,024 et le facteur b est au moins 0,0053.

[079] De préférence, pour la proportion en poids r maximale de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale, l'exposant a est d'au plus 0,028 et le facteur b est d'au plus 0,007.

20

[080] Plus spécifiquement la proportion en poids r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule complète de polymère fabriquée par le procédé de fabrication, pour une T_g comprise entre 200K et 340K du polymère (A1) est définie par la formule suivante (4) :

$$[081] \quad r = b_1 e^{a_1 T} \quad (4)$$

[082] dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche externe (A) et l'exposant a_1 et le facteur b_1 sont des paramètres.

30 [083] Pour la proportion en poids minimale r en % en poids de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule de polymère totale l'exposant a_1 est au moins 0,0255 et le facteur b_1 est au moins 0,0055.

[084] De préférence, pour la proportion maximale en poids r de la couche externe (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule

35

de polymère totale a1 est d'au plus 0,28 et b1 est d'au plus 0,007.

[085] Le procédé peut facultativement comprendre une étape additionnelle c) pour récupérer la composition de polymère. La récupération est effectuée par coagulation ou par séchage par pulvérisation.

[086] La coagulation est effectuée par agrégation des particules primaires de polymère à la fin de la polymérisation en émulsion par ajout d'une solution aqueuse d'électrolyte sous agitation.

[087] Le séchage par pulvérisation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de fabrication d'une composition de poudre de polymère selon la présente invention.

[088] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la composition de poudre polymère selon l'invention en tant que « process aids » dans des polymères thermoplastiques.

[089] Un adjuvant de traitement est ajouté au matériau thermoplastique afin d'éviter des problèmes pendant la transformation ou pour faciliter la transformation de ces polymères thermoplastiques et lors de mise en œuvre à l'état fondu pour éviter les défauts indésirables dans la forme finale du polymère thermoplastique.

[Procédés d'évaluation]

[090] Température de transition vitreuse

La transition vitreuse (Tg) des polymères est mesurée avec un matériel capable d'effectuer une analyse thermo-mécanique. Un analyseur RDAII « RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER » proposé par Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermo-mécanique mesure précisément les changements viscoélastiques d'un échantillon en fonction de la température, la contrainte ou la déformation appliquée. L'appareil enregistre en continu, la déformation de l'échantillon, en maintenant la contrainte fixe, pendant un programme contrôlé de variation de température.

Les résultats sont obtenus par représentation graphique, en fonction de la température, du module élastique (G'), du module de perte et de $\tan \delta$. La T_g est la valeur de température supérieure lue dans la courbe de $\tan \delta$, lorsque la dérivée de $\tan \delta$ est égale à zéro.

[091] Poids moléculaire

Le poids moléculaire moyen en masse (M_w) des polymères est mesuré par chromatographie d'exclusion (SEC).

[092] Analyse de taille de particule

La taille de particule des particules primaires après la polymérisation à étapes multiples est mesurée avec un Zetasizer Nano S90 de MALVERN.

La taille de particule de la poudre de polymère est mesurée avec un Malvern Mastersizer 3000 de MALVERN.

Pour l'estimation de la taille de particule de poudre moyenne en poids, de la granulométrie et de la proportion de particules fines, un appareil Malvern Mastersizer 3000, avec des objectifs de 300 mm, en mesurant une plage de 0,5 à 880 μm , est utilisé.

$D(v, 0,5)$, ou un D50 plus court, est la taille de particule à laquelle 50 % de l'échantillon a une taille inférieure et 50 % de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille ou, en d'autres termes, le diamètre équivalent en volume à 50 % de volume cumulé. Cette taille est également appelée diamètre médian en volume, qui est liée au diamètre médian en masse par la masse volumique des particules en supposant une masse volumique indépendante de la taille pour les particules.

$D(v, 0,1)$, ou D10, est la taille de particule à laquelle 10 % de l'échantillon est inférieure à cette taille, ou en d'autres termes, le diamètre équivalent en volume à 10 % de volume cumulé.

$D(v, 0,9)$, ou D90, est la taille de particule à laquelle 90 % de l'échantillon est au-dessous de cette taille.

[Exemples]

[093] Abréviations**[094]** MMA - méthacrylate de méthyle**[095]** BA - acrylate de butyle**[096]** EA - acrylate d'éthyle

5

[097] Les exemples comparatifs 1 et 2 sont préparés selon la synthèse décrite dans WO2008/104701.

[098] Exemple comparatif 1 : il est chargé dans un réacteur, sous agitation, 8500 g d'eau, 5,23 g de Na_2CO_3 et 78,20 g de lauryl sulfate de sodium, et le mélange est agité jusqu'à dissolution complète. Trois cycles de purges vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un léger vide. Le réacteur est ensuite chauffé. Parallèlement, un mélange comprenant 4175,2 g de méthacrylate de méthyle, 260,95 g de styrène et 782,85 g d'acrylate de n-butyle est dégazé par un bullage à l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est rapidement introduit dans le réacteur au moyen d'une pompe. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 55 degrés centigrade, 7,8 g de persulfate de potassium, dissous dans 148 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On laisse le mélange réactionnel monter en température jusqu'au pic exothermique. On laisse ensuite la polymérisation se produire totalement pendant 60 minutes après le pic exothermique. Le réacteur est refroidi à 30 °C. Le polymère est ensuite récupéré, le latex étant séché par séchage par pulvérisation.

[099] Exemple comparatif 2 : il est chargé dans un réacteur, sous agitation, 8600 g d'eau, 5,23 g de Na_2CO_3 et 38,20 g de lauryl sulfate de sodium, et le mélange est agité jusqu'à dissolution complète. Trois cycles de purges vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un léger vide. Le réacteur est ensuite chauffé. Parallèlement, un mélange comprenant 4427 g de méthacrylate de méthyle et 781 g d'acrylate de n-butyle est dégazé par un bullage à l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est rapidement introduit dans le réacteur au moyen d'une pompe. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 55 degrés centigrade, 7,81 g de persulfate de potassium, dissous dans 98,08 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On laisse le mélange réactionnel monter en température jusqu'au pic exothermique. On laisse ensuite la polymérisation se produire totalement pendant 60

minutes après le pic exothermique. Le réacteur est refroidi à 30 degrés centigrade et le latex est récupéré. Le latex est séché par séchage par pulvérisation.

[0100] Exemple comparatif 3 : il est chargé dans un réacteur, sous agitation, 8600 g d'eau, 5,23 g de Na_2CO_3 et 38,20 g de lauryl sulfate de sodium, et le mélange est agité jusqu'à dissolution complète. Trois cycles de purges vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un léger vide. Le réacteur est ensuite chauffé. Parallèlement, un mélange comprenant 4259,58 g de méthacrylate de méthyle, 156,57 g d'acrylate de n-butyle et 782,85 g d'acrylate d'éthyle est dégazé par un bullage à l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est rapidement introduit dans le réacteur au moyen d'une pompe. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 55 degrés centigrade, 7,81 g de persulfate de potassium, dissous dans 98,08 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On laisse le mélange réactionnel monter en température jusqu'au pic exothermique. On laisse ensuite la polymérisation se produire totalement pendant 60 minutes après le pic exothermique. Le réacteur est refroidi à 30 degrés centigrade et le latex est récupéré. Le latex est séché par séchage par pulvérisation.

[0101] Exemple 1 Particules avec une étape finale, formant la couche externe (A), à base de EA. Une quantité suffisante de latex est préparée selon l'exemple comparatif 1, mais non séché par pulvérisation. Le matériau de départ est le latex décrit dans l'exemple comparatif 1. La dernière étape est polymérisée dans un réacteur de 20 litres. Le réacteur est chargé avec 12000 g de latex avec une teneur en matières solides de 38 %. Trois cycles de purges vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un léger vide. Le réacteur est ensuite chauffé à 80 °C. Parallèlement, un mélange, comprenant 240 g d'acrylate d'éthyle et 1,32 g de n-octyl-mercaptan, est dégazé par un bullage à l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est rapidement introduit dans le réacteur au moyen d'une pompe. La ligne est rincée avec 100 g d'eau. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 80 °C, 0,72 g de persulfate de potassium, dissous dans 50 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On laisse le mélange réactionnel monter en température

jusqu'à un petit pic exothermique. On laisse ensuite la polymérisation se produire totalement pendant 60 minutes. Ensuite, 0,24 g de persulfate de potassium, dissous dans 50 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On attend une période de maintien de température de 30 min. Le réacteur est refroidi à 30 °C. Le polymère est ensuite récupéré, le latex étant séché par séchage par pulvérisation. Les résultats des granulométries (PSD) obtenus sont présentés dans le tableau 1, représentés par les valeurs de D10, D50 et D90, respectivement.

10

[0102] Exemple 2 : Particules avec une étape finale formant une couche externe à base de copolymère de MMA/BA. Le matériau de départ est le latex décrit dans l'exemple comparatif 1 fabriqué en quantité suffisante. La dernière étape est polymérisée dans un réacteur de 20 litres. Le réacteur est chargé avec 11368 g de latex ayant une teneur en matières solides de 38 %. Trois cycles de purges vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un léger vide. Le réacteur est ensuite chauffé à 80 °C. Parallèlement, un mélange, comprenant 240 g d'acrylate de butyle, 240 g de méthacrylate de méthyle et 2,64 g de n-octyl-mercaptan, est dégazé par un bullage à l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est rapidement introduit dans le réacteur au moyen d'une pompe. La ligne est rincée avec 200 g d'eau. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 80 °C, 1,44 g de persulfate de potassium, dissous dans 50 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On laisse le mélange réactionnel monter en température jusqu'à un petit pic exothermique. On laisse ensuite la polymérisation se produire totalement pendant 60 minutes. Ensuite, 0,48 g de persulfate de potassium, dissous dans 50 g d'eau, sont introduits. La ligne est rincée avec 50 g d'eau. On attend une période de maintien de température de 30 min. Le réacteur est refroidi à 30 °C. Le polymère est ensuite récupéré, le latex étant séché par séchage par pulvérisation. Les résultats des granulométries (PSD) obtenus sont présentés dans le tableau 1, représentés par les valeurs de D10, D50 et D90, respectivement.

[0103] Les exemples 3 et 4 ont été préparés selon l'exemple 1, en modifiant le matériau de départ de latex conformément aux exemples comparatifs 2 et 3.

- 5 **[0104]** Les poudres séchées de tous les exemples et exemples comparatifs sont analysés avec un Malvern Mastersizer 3000 pour mesurer la granulométrie et estimer les valeurs de D10, D50 et D90, respectivement. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

10 **[0105]** Tableau 1

Exemples	Polymère de composition (B1) en % en poids				Polymère de composition (A1) en % en poids			Tg (°C) de (B1)	PSD [µm]		
	MMA	Styrène	BA	EA	EA	BA	MMA	Tg avant la dernière étape	D10	D50	D90
Ex 1	80	5	15		100			105	13	38	95
Ex Comp. 1	80	5	15					105	6	19	45
Ex. 2	80	5	15			50	50	105	14	40	87
Ex. 3	85		15		100			102	10	26	56
Ex Comp. 2	85		15					102	5	14	40
Ex. 4	82		3	15	100			103	12	30	66
Ex Comp. 3	82		3	15				103	6	15	35

- [0106]** Les exemples comparatifs 1, 2 et 3 ont une valeur de D10 beaucoup plus faible que les exemples 1 à 4, ce qui indique une plus grande population de particules plus petites ou une
- 15 grande teneur en fines.

Revendications

1. Composition de polymère sous forme de particules de polymère comprenant

5 au moins une étape formant une couche (B) comprenant
un polymère (B1) ayant une température de transition
vitreuse d'au moins 60 °C et
au moins une étape formant une couche (A) comprenant
un polymère (A1) ayant une température de transition
10 vitreuse inférieure à 60 °C,
obtenue par un procédé à étapes multiples, caractérisée en ce
que la proportion en poids r de la couche (A) dans la
composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en
poids.

15

2. Composition de polymère selon la revendication 1 caractérisée
en ce que la couche (A) comprenant un polymère (A1) ayant une
température de transition vitreuse inférieure à 60 °C est une
étape formant une couche externe des particules de polymère.

20

3. Composition de polymère selon la revendication 1 ou 2
caractérisée en ce que la couche (B) comprenant un polymère
(B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins
60 °C, est une étape formant une couche interne des particules
25 de polymère.

25

4. Composition de polymère selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la proportion en
poids r en % en poids de la couche (A) comprenant le polymère
30 (A1) dans la particule complète de polymère est au moins telle
que définie par la formule suivante

30

$$r = be^{aT} + 1 + \frac{1}{363 - T}$$

dans laquelle la variable T est la température de transition
vitreuse Tg exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche
35 (A) et l'exposant a est au moins 0,024 et le facteur b est au
moins 0,0053.

35

5. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la proportion en poids r en % en poids de la couche (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule complète de polymère pour une T_g comprise entre 200K et 333K du polymère (A1) est au moins telle que définie par la formule suivante

$$r = b_1 e^{a_1 T}$$

10 dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche externe (A) et l'exposant a_1 est au moins 0,0255 et le facteur b_1 est au moins 0,0055.

- 15 6. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le polymère (A1) est un polymère (méth)acrylique.

- 20 7. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12.

- 25 8. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend des monomères acryliques ou méthacryliques qui sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et des
30 mélanges de ceux-ci.

- 35 9. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la température de transition vitreuse T_g du polymère (A1) est comprise entre - 50 °C et 50 °C.

10. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que le polymère (B1) est un polymère (méth)acrylique.
- 5 11. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12 et plus préférablement le polymère (B1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de
10 méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.
12. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le polymère (B1)
15 comprend des monomères acryliques ou méthacryliques qui sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et des mélanges de ceux-ci.
20
13. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce que la température de transition vitreuse Tg du polymère (B1) est comprise entre
25 60 °C et 150 °C.
14. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen en masse Mw du polymère (A1) est inférieur à
30 1 000 000 g/mol, plus préférablement inférieur à 500 000 g/mol et de manière préférée entre toutes inférieur à 300 000 g/mol.
15. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen en masse du polymère (B1) est au moins 300
35 000 g/mol, de préférence au moins 500 000 g/mol et plus préférablement au moins 1 000 000 g/mol.

16. **Procédé pour** fabriquer la composition de polymère comprenant les étapes de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (B_m) pour obtenir la couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une

température de transition vitreuse inférieure à 60 °C dans lequel la proportion en poids r de la couche obtenue (A) dans la composition comprenant les deux couches est au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 % en poids.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape a) est conduite avant l'étape b).

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en présence du polymère (B) obtenu dans l'étape a).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape additionnelle c) séchage par pulvérisation.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que la proportion en poids r en % en poids de la couche (A) comprenant le polymère (A1) dans la particule complète de polymère est au moins telle que définie par la formule suivante

$$r = be^{aT} + 1 + \frac{1}{363 - T}$$

dans laquelle la variable T est la température de transition vitreuse T_g exprimée en Kelvin du polymère (A1) de la couche (A) et l'exposant a est au moins 0,024 et le facteur b est au moins 0,0053.

21. Utilisation de la composition de poudre de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20 en tant que process aid pour des polymères thermoplastiques.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 796956
FR 1453044

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	US 2005/049332 A1 (HIGUCHI ATSUHIRO [JP] ET AL) 3 mars 2005 (2005-03-03) * alinéas [0008], [0011], [0023] - [0025]; exemple C.Ex3 *	1-20	C08L33/12 C08L33/08 C08L33/02 C08F2/22 B32B27/36 B01D1/18
X	EP 1 167 477 A1 (DAINIPPON TORYO KK [JP]) 2 janvier 2002 (2002-01-02) * exemples 1,2; tableau 1 *	1-20	
X	EP 1 201 692 A1 (ROHM & HAAS [US]) 2 mai 2002 (2002-05-02)	1,16	
A	* alinéas [0001] - [0005]; exemples 1,2 *	2-15, 17-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 2014		Plehiers, Mark	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1453044 FA 796956

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-11-2014**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005049332	A1	03-03-2005	BR 0210897 A	24-08-2004
			CN 1533403 A	29-09-2004
			EP 1436333 A1	14-07-2004
			JP 5020450 B2	05-09-2012
			JP 2003105023 A	09-04-2003
			MX PA03011600 A	08-09-2005
			US 2005049332 A1	03-03-2005
			WO 03029305 A1	10-04-2003

EP 1167477	A1	02-01-2002	EP 1167477 A1	02-01-2002
			ID 30536 A	20-12-2001
			JP 3654820 B2	02-06-2005
			JP 2002003778 A	09-01-2002
			SG 95654 A1	23-04-2003
			US 2002013405 A1	31-01-2002

EP 1201692	A1	02-05-2002	BR 0104728 A	25-06-2002
			DE 60108042 D1	03-02-2005
			DE 60108042 T2	15-12-2005
			EP 1201692 A1	02-05-2002
			JP 2002146035 A	22-05-2002
			KR 20020032358 A	03-05-2002
			TW 572912 B	21-01-2004
			US 2002072552 A1	13-06-2002
