

(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
26 novembre 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/141560 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 27/00* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050827

(22) Date de dépôt international :
5 mai 2009 (05.05.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08 53030 7 mai 2008 (07.05.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
HIDALGO, Manuel [MX/FR]; 8, chemin de la Lande,
F-69530 Brignais (FR). PASCAL, Thierry [FR/FR];
213, chemin de Corcelles, F-69390 Charly (FR).

(74) Mandataires : RENARD, Emmanuelle et al.; Cabinet
Plasseraud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09
(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, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A BLEND OF HALOGENATED POLYMER AND OF COPOLYMER BEARING ASSOCIATIVE GROUPS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MÉLANGE DE POLYMÈRE HALOGÉNÉ ET DE COPOLYMÈRE PORTEUR DE GROUPES ASSOCIATIFS

(57) Abstract : The present invention relates to a method of preparing a polymer resin based on a halogenated vinyl polymer and a copolymer bearing associative groups, comprising the steps that consist in forming a latex of each of these polymers, blending said latices, then isolating and drying the polymers contained in said latices in order to form a pulverulent resin. The present invention also relates to said resin, to a pulverulent composition containing said resin, and also to the use of this composition for manufacturing rigid or plasticized materials.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'une résine polymère à base de polymère vinylique halogène et de copolymère porteur de groupes associatifs, comprenant les étapes consistant à former un latex de chacun de ces polymères, mélanger lesdits latex, puis isoler et sécher les polymères contenus dans lesdits latex pour former une résine pulvérulente. Elle concerne également ladite résine, une composition pulvérulente renfermant ladite résine, ainsi que l'utilisation de cette composition pour la fabrication de matériaux rigides ou plastifiés.



WO 2009/141560 A2

**Procédé de préparation d'un mélange de polymère
halogéné et de copolymère porteur de groupes associatifs**

La présente invention concerne un procédé de
5 préparation d'une résine pulvérulente à base de polymère
vinylique halogéné et de copolymère porteur de groupes
associatifs. Elle concerne également ladite résine, une
composition renfermant ladite résine, ainsi que
l'utilisation de cette composition pour la fabrication de
10 matériaux rigides ou plastifiés.

Les matériaux dits supramoléculaires sont des
matériaux constitués de composés associés par des
liaisons non covalentes, telles que des liaisons
15 hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes. Il peut s'agir en
particulier de polymères sur lesquels sont greffés des
groupes associatifs, susceptibles de s'unir par des
liaisons hydrogène coopératives. Un avantage de ces
matériaux est que ces liaisons physiques sont
20 réversibles, notamment sous l'influence de la température
ou par l'action d'un solvant sélectif. La facilité de
mise en oeuvre et/ou les propriétés des polymères, comme
les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques,
optiques, chimiques, physico-chimiques, peuvent donc se
25 trouver améliorées par le greffage de ces groupes
associatifs. Ces derniers peuvent également conférer les
propriétés de polymères de grande masse à des polymères
de faible masse, plus faciles à préparer de façon
contrôlée.

30

Le document WO 2006/016041 divulgue ainsi des
polymères greffés par des groupes associatifs permettant

de leur conférer un module élastique plus élevé et une meilleure résistance aux solvants.

5 De son côté, le document US-2,980,652 divulgue des copolymères renfermant des groupes associatifs de type imidazolidone, présentant une bonne capacité à adhérer à des substrats, notamment métalliques, et utiles en particulier pour fabriquer des peintures à base aqueuse.

10 L'Exemple 9 divulgue plus particulièrement le produit de la réaction de l'UDETA sur un copolymère d'anhydride maléique et de méthacrylate de méthyle. Ce produit est formulé en une laque qui peut être pulvérisée sur des panneaux en acier (Exemples 14 et 15).

15 Dans ce contexte, la Demanderesse s'est intéressée aux moyens permettant de modifier des polymères vinyliques halogénés tels que le PVC en vue d'en faire des matériaux supramoléculaires et d'améliorer ainsi leurs propriétés. Différents essais ont par conséquent
20 été entrepris, dans le but de greffer des groupes associatifs imidazolidone sur du PVC en faisant réagir ce dernier avec la N-aminoéthyl-2-imidazolidone (UDETA).

Il est toutefois apparu aux Demanderesses que
25 l'attaque nucléophile de l'UDETA sur le PVC entraînait une dégradation de ce dernier par déhydrochloration, avec formation concomitante d'acide chlorhydrique, ce qui rendait impossible le greffage direct d'UDETA en masse (sans solvant) sur le PVC dans des appareillages de
30 transformation du PVC tels que des calandres, extrudeuses ou presses.

Pour contourner ce problème, d'autres voies ont été envisagées, qui présentent toutefois toutes des inconvénients majeurs.

5 Il en est ainsi du greffage en voie solvant qui, bien qu'autorisant un ajustement des conditions opératoires (concentration de PVC et UDETA, choix de solvant, température) pour favoriser la substitution du PVC par l'UDETA aux dépens de sa dégradation, nécessite
10 l'utilisation de grandes quantités de solvant.

En outre, bien qu'elle représente une alternative intéressante, la copolymérisation du chlorure de vinyle monomère avec des monomères méthacryliques porteurs de
15 groupes associatifs de type imidazolidone se heurterait à la difficulté d'obtention de copolymères de composition homogène, compte tenu de la différence importante des rapports de réactivité des monomères méthacryliques et acryliques en général, avec le chlorure de vinyle
20 monomère (CVM) (voir J. BANDRUP et al., *Polymer Handbook*, 3^{ème} Edition, John Wiley).

Enfin, le greffage de groupes associatifs sur un PVC via des fonctions autres que la fonction amine de
25 l'UDETA, comme la fonction mercaptan, n'offre pas non plus une solution satisfaisante, dans la mesure où la synthèse de molécules portant à la fois des fonctions associatives de type imidazolidone et des motifs de greffage autres qu'amine, comme ces fonctions mercaptan,
30 ajoute des étapes au procédé d'obtention des PVC greffés.

Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir mis au point un procédé permettant de conduire à un matériau de

type supramoléculaire à base de PVC, présentant des propriétés améliorées tout en surmontant les inconvénients précités. Pour atteindre ce but, la Demanderesse a imaginé une "modification indirecte" d'un polymère vinylique halogéné tel que le PVC, par mélange, à l'échelle nanométrique, avec un copolymère riche en monomères qui, après polymérisation, donnent des mélanges compatibles avec le PVC et portant par ailleurs des groupes associatifs donnés. Il est ainsi possible d'obtenir un mélange homogène hautement compatible de polymères et de véhiculer indirectement certains groupes associatifs dans le PVC en vue de lui conférer différentes propriétés.

Plus précisément, il a été mis en évidence que le polymère porteur des groupes associatifs selon l'invention permettait de conférer des propriétés de forte adhésion aux métaux et de résistance au fluage améliorée au polymère vinylique halogéné tel que le PVC et pouvait éventuellement lui apporter en outre des propriétés rhéologiques, mécaniques ou thermiques améliorées, en particulier un plus grand allongement à la rupture, une meilleure stabilité thermique, une température de ramollissement plus élevée et une meilleure tenue du fondu à bas gradient de cisaillement.

Il est, certes, déjà connu de FR 2 891 548 que l'adhésion du poly(chlorure de vinylidène) ou PVDC sur des surfaces métalliques ou polymères peut être améliorée en le mélangeant à un copolymère renfermant des monomères, notamment acryliques, porteurs de groupes phosphonates et d'autres monomères, notamment acryliques. Il n'est toutefois pas suggéré dans ce document que

l'utilisation d'un copolymère porteur de groupes associatifs de type hétérocycle azoté pouvait permettre d'améliorer plusieurs propriétés de polymères vinyliques halogénés tels que le PVDF.

5

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'une résine polymère comprenant les étapes successives consistant à :

1- former un premier latex à partir d'au moins un polymère vinylique halogéné et un second latex à partir d'au moins un copolymère renfermant, d'une part, des motifs issus d'un premier monomère (A) rendant ledit copolymère compatible avec ledit polymère vinylique halogéné et, d'autre part, des motifs issus d'un second monomère (B) porteur d'au moins un groupe associatif choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle, de préférence un groupe imidazolidonyle,

2- mélanger lesdits latex, et
3- isoler et sécher les polymères contenus dans lesdits latex pour former une résine pulvérulente.

La présente invention a également pour objet la résine susceptible d'être obtenue suivant ce procédé.

25

Les différentes étapes du procédé selon l'invention seront maintenant décrites plus en détail. Il est bien entendu que ce procédé peut comprendre d'autres étapes que celles mentionnées ci-dessus, notamment une ou plusieurs étapes préliminaires, ultérieures et/ou intermédiaires, pour autant que la succession d'étapes mentionnées précédemment soit respectée.

30

Formation des latex

La première étape du procédé selon l'invention comprend la formation de latex, d'une part, d'un
5 copolymère porteur de groupes associatifs donnés et, d'autre part, d'un polymère vinylique halogéné.

Le copolymère portant des groupes associatifs renferme précisément, d'une part, des motifs d'un premier
10 monomère (A) rendant ledit copolymère compatible avec ledit polymère vinylique halogéné et, d'autre part, des motifs d'un second monomère (B) distinct du motif (A) et porteur d'un ou plusieurs groupes associatifs selon l'invention. Le monomère (A) représente de préférence au
15 moins 20% en mole et avantageusement au plus 80% en mole du copolymère.

Par « compatible », on entend que le polymère vinylique halogéné et le copolymère présentent une
20 miscibilité partielle ou totale. Selon la nature du copolymère et en particulier du monomère (A) utilisé pour sa synthèse, la compatibilité au sens de l'invention avec le polymère vinylique halogéné peut être obtenue dans des proportions du mélange des deux polymères variables.
25 Cette compatibilité peut être mise en évidence par des mesures physiques de miscibilité.

Cette miscibilité totale ou partielle peut être repérée par différentes méthodes analytiques connues de
30 l'homme du métier comme la microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) ou encore la microscopie de force atomique (AFM), permettant souvent de repérer des inhomogénéités des mélanges sous la forme

de domaines de taille caractéristique supérieure à 1 micron (immiscibilité), ainsi que par des mesures de température de transition vitreuse, T_g , du mélange des deux polymères. La miscibilité totale se traduit par
5 l'existence d'une seule T_g pour le mélange, et la miscibilité partielle se traduit par l'existence de deux T_g , dont au moins une est différente de la T_g du polymère vinylique halogéné et de la T_g du copolymère. Les méthodes de mesure de la T_g des polymères et des mélanges
10 de polymères sont connues de l'homme du métier et incluent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la volumétrie ou l'analyse mécanique dynamique (DMA).

Ainsi, tout copolymère portant des groupes
15 associatifs selon l'invention et compatible, dans le sens expliqué ci-dessus, avec le polymère vinylique halogéné, peut être utilisé selon l'invention, en particulier, tout copolymère à base d'un monomère (A) dont l'homopolymère correspondant est connu pour être miscible avec le
20 polymère vinylique halogéné ou dont la présence de motifs issus du monomère (A) entraîne la compatibilité avec le polymère vinylique halogéné. Comme exemples non exclusifs de monomères (A), on peut citer les monomères (méth)acryliques tels que le méthyl méthacrylate, le
25 méthacrylate de polyéthylène glycol, le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol et l'acrylonitrile, ou encore l'anhydride maléique. Comme exemples de copolymères portant des groupes associatifs pouvant être mélangés, en des proportions variables selon leur nature et celle du
30 polymère vinylique halogéné, avec le polymère vinylique halogéné pour obtenir la compatibilité et les effets de « modification indirecte » par des liaisons physiques réversibles selon l'invention, on peut citer les

copolymères de méthyl méthacrylate (dits copolymères type PMMA) portant ces groupes associatifs, les copolymères de monomères à chaîne latérale de polyéthylène glycol (dits copolymères à chaîne latérale PEG) portant ces groupes associatifs, les copolymères de l'anhydride maléique portant ces groupes associatifs ou les copolymères d'acrylonitrile portant ces groupes associatifs.

Par "groupes associatifs", on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Les groupes associatifs utilisables selon l'invention sont plus précisément les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle, les groupes imidazolidonyle étant préférés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les groupes associatifs sont introduits lors de la formation du copolymère. Le copolymère est ainsi susceptible d'être obtenu par copolymérisation du monomère (A) avec un monomère (B) qui porte les groupes associatifs et éventuellement un ou plusieurs autres monomères, de préférence à partir :

- d'une part, d'un monomère (A) qui est un monomère (méth)acrylique choisi parmi : le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de (méthoxy)polyéthylèneglycol et l'acrylonitrile ; ou l'anhydride maléique,

- d'autre part, d'un monomère (B) porteur de groupes associatifs, de préférence de groupes imidazolidonyle, qui est avantageusement choisi parmi : le méthacrylate d'éthylimidazolidone (ou MEIO) et le méthacrylamide d'éthylimidazolidone (ou WAM II) et

- éventuellement, d'un ou plusieurs autres monomères choisis parmi les acides acrylique ou méthacrylique, leurs esters, leurs amides ou leurs sels, l'acide itaconique, ses esters, ses amides ou ses sels, et le
5 styrène et ses dérivés comme le 4-styrène sulfonate.

Un tel copolymère peut être préparé sous forme de latex selon des méthodes de polymérisation radicalaire en milieu dispersé, par exemple en émulsion aqueuse. Ces
10 méthodes sont bien connues de l'homme du métier et décrites dans des ouvrages généraux et spécialisés, comme, par exemple, dans le Chapitre 7 du livre "Les latex synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications", coordonné par C. Pichot et J.C. Daniel
15 (Editions TEC&DOC de Lavoisier, France, 2006).

Ces méthodes utilisent des amorceurs de polymérisation radicalaire solubles dans l'eau. Différents mécanismes de génération de radicaux peuvent
20 être mis en œuvre comme, par exemple, la décomposition thermique, les réactions d'oxydo-réduction, la décomposition provoquée par un rayonnement électromagnétique et, en particulier, un rayonnement dans l'ultra-violet. Des exemples non-exclusifs d'amorceurs
25 hydrosolubles incluent les hydroperoxydes comme l'hydroperoxyde de tert-butyle, les composés azoïques hydrosolubles tels que le 2,2'-Azobis-(2-amidinopropane)dihydrochlorure et les sels organiques ou minéraux de l'acide 4,4'-Azobis-(4-cyano valérique), les
30 oxydants minéraux tels que les persulfates de sodium, potassium ou ammonium, l'eau oxygénée, les perchlorates, les percarbonates et les sels ferriques. Ces oxydants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec des

réducteurs minéraux ou organiques tels que le bisulfite ou le métabisulfite de sodium ou de potassium, la vitamine C (acide ascorbique), les hypophosphites de sodium ou de potassium. Ces réducteurs organiques ou minéraux peuvent également être utilisés seuls, c'est-à-dire en l'absence d'oxydants minéraux. Les amorceurs solubles dans la phase aqueuse sont utilisés, dans le cas des polymérisations en émulsion, dans des proportions allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total des monomères.

En plus des amorceurs de polymérisation, il peut s'avérer utile de dissoudre dans les monomères à copolymériser d'autres additifs, parmi lesquels on peut citer les agents de transfert de chaîne, permettant de diminuer les masses moléculaires. A titre d'exemples d'agents de transfert de chaîne on peut citer les alkyl mercaptans, comme le méthyl mercaptan, l'éthyl mercaptan, le n-propyl mercaptan, l'isopropyl mercaptan, le n-butyl mercaptan, le tert-butyl mercaptan, le cyclohexyl mercaptan, le benzyl mercaptan, le n-octyl mercaptan, le tert-nonyl mercaptan, le n-dodécyl mercaptan, le tert-dodécyl mercaptan, les alkyl thioglycolates comme le méthyl thioglycolate, l'éthyl thioglycolate, le 2-éthylhexyl thioglycolate ou l'iso-octyl thioglycolate. Les agents de transfert de chaîne sont généralement utilisés dans des proportions comprises entre 0,01 et 10%, et de préférence entre 0,5 et 2% en poids par rapport au poids total des monomères.

Il est également possible de dissoudre dans les monomères à copolymériser d'autres additifs tels que des antioxydants, comme le butylhydroxytoluène (BHT), des

biocides et/ou des activateurs d'amorceurs de polymérisation. Ces additifs sont généralement utilisés dans des proportions comprises entre 0,01% et 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

5

En outre, des tensioactifs ou des stabilisants permettant de constituer les émulsions de départ et de stabiliser les latex finaux obtenus peuvent être utilisés. Trois familles de tensioactifs ou stabilisants peuvent être considérées, à savoir :

10

- 1) les molécules tensioactives d'origine naturelle ou synthétique ayant un effet dispersant et stabilisant par répulsion électrostatique et comprenant les molécules amphiphiles chargées positivement ou négativement, ou formant des zwitterions (amphotères), en phase aqueuse, parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples non exclusifs : les alkyl sulfates ou sulfonates de sodium ou potassium, en particulier le dodécyl sulfate de sodium, les alkyl aryl sulfates ou sulfonates de sodium ou potassium, en particulier le dodécyl benzène sulfonate de sodium les sels de potassium, sodium ou ammonium des acides gras, en particulier le stéarate de sodium, les diphenyl oxydes alkylés et disulfonés, en particulier les tensioactifs commerciaux de la gamme Dowfax[®], comme le Dowfax[®] 2A1, les sulfosuccinates et, en particulier, les tensioactifs commerciaux de la gamme Aerosol[®] comme l'Aerosol[®] MA 80 qui est le sodium dihexyl sulfosuccinate ou l'Aerosol[®] OT-75 qui est le sodium di-octyl sulfosuccinate, les esters phosphoriques, les amines grasses, les polyamines et leurs sels,

30

les sels d'ammonium quaternaire, comme les alkyl triméthyl chlorures ou bromures d'ammonium, les betaines comme les N-alkyl betaines ou les sulfobetaines, les imidazolines carboxylates, ainsi
5 que les dérivés éthoxylés de tous ces composés ;

2) les molécules tensioactives ayant un effet dispersant et stabilisant par répulsion stérique, non chargées ou non-ioniques, parmi lesquelles on
10 peut citer, à titre d'exemples non exclusifs : les alkyl phénols éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les copolymères à blocs de polyoxyde d'éthylène et polyoxyde de propylène, comme ceux de la gamme Pluronic[®], les esters d'acides gras, les alkyl
15 polyglycosides ;

3) les molécules polymériques amphiphiles ou complètement hydrophiles, chargées ou non, parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples non
20 exclusifs : les polymères d'origine naturelle ou synthétique solubles dans l'eau tels que les polymères et copolymères de l'acide (méth)acrylique et leurs sels, les polymères et copolymères de l'acrylamide et ses dérivés, les polymères à base
25 d'alcool vinylique et acétate de vinyle, l'hydroxyéthyl cellulose et l'hydroxyéthyl cellulose modifiée hydrophobe, le polyvinyl caprolactame, et la polyvinyl pyrrolidone.

30 Ces dispersants ou stabilisants sont généralement présents à hauteur de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total des monomères. Il est également possible de conduire la polymérisation en émulsion en absence de

tensioactifs ou agents stabilisants ou dispersants ; dans ce cas particulier, les proportions finales de polymère, exprimées en taux de solides final ou extrait sec final, c'est-à-dire, après évaporation des volatils et, en particulier de l'eau, sont inférieures à 30% en poids, par rapport au poids total du latex issu de la polymérisation en émulsion.

La polymérisation en émulsion aqueuse peut être conduite à pression atmosphérique ou sous pression et à des températures de polymérisation comprises entre 5°C et 180°C. De manière préférée, le copolymère est obtenu à pression atmosphérique et à des températures de polymérisation comprises entre 50 et 95°C. Les concentrations finales ou après polymérisation du copolymère et des autres composants non volatils se trouvent comprises entre 1 et 75% et de préférence entre 15 et 50% en poids, exprimées en extrait sec ou taux de solides final, par rapport au poids total de l'émulsion (latex).

Le procédé de synthèse du copolymère peut être continu ou par lots (« batch ») ou encore de type semi-continu, c'est-à-dire avec ajouts dosés de composants, comme par exemple des ajouts dosés de monomères, tels quels ou pré-émulsifiés, des ajouts dosés d'additifs comme des dispersants ou stabilisants, des amorceurs, ou d'autres additifs.

Le diamètre moyen des particules de copolymère porteur de groupes associatifs obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse est généralement inférieur à 300 nm mesuré par granulométrie par

diffraction et diffusion en utilisant par exemple un appareil MASTERSIZER2000® de la société MALVERN ou à l'aide d'un sédimentomètre.

5 De son côté, le polymère vinylique halogéné peut en particulier être un homo- ou copolymère fluoré et/ou chloré. Il s'agit généralement d'un polymère thermoplastique.

10 Un exemple préféré de polymère chloré est le poly(chlorure de vinyle) ou PVC. Un tel polymère est notamment commercialisé par la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Lacovyl®. D'autres polymères chlorés utilisables dans cette invention sont les
15 copolymères de chlorure de vinyle avec des monomères tels que l'acrylonitrile, l'éthylène, le propylène, l'acétate de vinyle, ainsi que le poly(chlorure de vinylidène) ou des dérivés acryliques. Il est également possible que le polymère chloré selon l'invention soit un mélange
20 incluant au moins deux des polymères ou copolymères chlorés ci-dessus. Dans le cas des copolymères de chlorure de vinyle, il est préférable que la proportion de motifs chlorure de vinyle soit supérieure à 25% et avantageusement d'au plus 99% du poids total du
25 copolymère.

Comme polymères fluorés, on peut notamment citer ceux comprenant un ou plusieurs monomères de formule (I) :

30



où X et X' désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de chlore) ou un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré). On préfère en particulier que X=F et X'=H.

5

Comme exemples de polymères fluorés, on peut notamment citer :

- le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF),
 - les copolymères de fluorure de vinylidène avec par exemple l'hexafluoropropylène (HFP), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) ou le tétrafluoroéthylène (TFE),
 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
 - les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP),
 - les copolymères d'éthylène avec le fluoroéthylène/propylène (FEP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le perfluorométhylvinyl éther (PFMVE), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ou l'hexafluoropropylène (HFP), et
 - leurs mélanges,
- certains de ces polymères étant notamment commercialisés par la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Kynar®.

25

Le PVDF et le PVC sont préférés pour une utilisation dans la présente invention.

30

Le polymère vinylique halogéné peut être obtenu suivant des procédés de polymérisation en micro-suspension aqueuse ou en émulsion aqueuse, bien connus de l'homme du métier.

La polymérisation en émulsion aqueuse peut ainsi être effectuée en utilisant un amorceur de polymérisation hydrosoluble tel qu'un persulfate, notamment de potassium, associé à un agent émulsifiant tel que le lauryl sulfate de sodium ou le dodécyl benzène sulfonate de sodium et/ou à des polymères stabilisants, et éventuellement à des réducteurs minéraux ou organiques tels que le formaldéhyde sulfoxylate de sodium. Des exemples de tels composés ont été décrits précédemment. Le diamètre moyen des particules de polymère vinylique halogéné ainsi obtenu est généralement inférieur à 500 nm, tel que mesuré par granulométrie par diffraction et diffusion en utilisant par exemple un appareil MASTERSIZER2000[®] de la société MALVERN ou à l'aide d'un sédimentomètre.

La polymérisation en micro-suspension aqueuse peut être de type ensemencé et effectuée comme décrit notamment dans la demande FR 2 752 844, c'est-à-dire suivant un procédé de polymérisation de chlorure de vinyle en présence :

- d'un premier polymère d'ensemencement (P1) à base de chlorure de vinyle, préparé tel que décrit par exemple dans la demande FR 2 309 569, dont les particules peuvent avoir un diamètre moyen compris entre 0,6 et 0,9 μm et renferment au moins un amorceur organosoluble tel qu'un peroxyde organique,

- d'un deuxième polymère d'ensemencement (P2) à base de chlorure de vinyle, qui peut également être préparé tel que décrit dans la demande FR 2 309 569 et dont les particules ont un diamètre moyen inférieur à celui des

particules du premier polymère d'ensemencement (P1) et par exemple compris entre 0,1 et 0,14 μm ,

- d'eau,
- d'un émulsifiant anionique,
- 5 - d'un sel métallique soluble, en particulier un sel de cuivre,
- d'un agent réducteur tel que l'acide ascorbique,
- éventuellement, d'un amorceur hydrosoluble tel que le persulfate d'ammonium.

10

Le diamètre moyen des particules de polymère vinylique halogéné ainsi obtenu est généralement inférieur à 2000 nm, tel que mesuré par granulométrie par diffraction et diffusion en utilisant par exemple un

15 appareil MASTERSIZER2000® de la société MALVERN ou à l'aide d'un sédimentomètre.

On préfère selon l'invention que le polymère vinylique halogéné soit préparé par polymérisation en

20 émulsion aqueuse.

Mélange des latex

Dans la seconde étape du procédé selon l'invention,

25 les latex de polymère vinylique halogéné, d'une part, et de copolymère porteur de groupes associatifs selon l'invention, d'autre part, peuvent être mélangés par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple dans une cuve munie d'un moyen d'agitation, ou en continu dans un

30 mélangeur statique.

On préfère qu'avant ou après mélange, chacun des latex soit dilué par ajout d'eau, jusqu'à une teneur en

extrait sec allant de 10 à 40 %, de préférence de 15 à 25%.

5 En outre, les latex sont de préférence mélangés dans un rapport du polymère vinylique halogéné au copolymère porteur de groupes associatifs allant de 1: 200 à 100:1, plus préférentiellement de 1:100 à 1:1 (en matière sèche).

10 Formation et séchage de la résine pulvérulente

Dans la troisième étape du procédé selon l'invention, après mélange et éventuellement filtration, les latex obtenus précédemment sont soumis à un procédé
15 quelconque permettant d'isoler les polymères sous forme de particules à partir de ce mélange. Ce procédé peut soit comprendre, soit être suivi, d'une étape de séchage.

Des exemples de tels procédés incluent le séchage
20 par atomisation ou pulvérisation, la coagulation et la lyophilisation.

Le séchage par atomisation consiste à injecter le mélange de latex, généralement par l'intermédiaire de buses de pulvérisation, dans un courant d'air chaud qui a pour effet de transformer les latex en gouttelettes de polymères et de les sécher. Plus précisément, le mélange est atomisé en utilisant un atomiseur classique connu de l'homme du métier, tel qu'un appareil PRODUCTION MINOR®
25 de la société NIRO, en choisissant généralement une température d'entrée d'air comprise entre 300 et 120°C et un débit tel que les températures de sortie de l'air et du produit atomisé soient comprises entre 100°C et 50°C.
30

De son coté, la coagulation des latex de polymères est généralement réalisée en mélangeant ceux-ci sous une agitation adéquate avec un agent de coagulation à base de sel de métal bivalent ou trivalent tel que les chlorures, sulfates, nitrates ou acétates de calcium, aluminium, fer, magnésium, strontium, baryum, étain ou Zinc. D'autres types d'agents de coagulation peuvent être utilisés, tels que le carbonate d'ammonium, des composés organiques de type méthyl isobutyl carbinol (décrits par exemple dans la demande de brevet GB659722) ou dioctyl phtalate (décrits par exemple dans la demande de brevet JP7268021), ou encore des polymères cationiques ou anioniques (décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2373564).

La quantité d'agent de coagulation employée est usuellement comprise entre 100 et 50000 ppm et de préférence entre 500 et 6000 ppm. En plus de l'agent coagulation, un additif de coagulation tel qu'une polyamine modifiée peut être ajouté de manière à faciliter la filtration et à augmenter le taux de matière solide dans le produit coagulé après filtration. Par ailleurs, le pH du milieu peut être ajusté à une valeur comprise entre 2 et 7 par introduction d'un acide dilué, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique pour permettre l'obtention d'un coagulat sous forme d'agglomérats friables, lesquels sont plus facilement filtrables.

30

La coagulation des latex peut également être obtenue par addition sous une agitation adéquate d'un acide minéral fort, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide

sulfurique, avec ou sans apport d'un agent de coagulation tel que décrit plus haut, les quantités d'acide étant fixées de manière à obtenir un pH proche de 1. Un procédé du type ci-dessus est décrit dans la demande de brevet
5 GB1233144.

D'autres technologies de coagulation peuvent être utilisées. Celles-ci mettent en oeuvre, soit un chauffage des latex sous forte agitation par l'intermédiaire
10 d'injection de vapeur, avec ou sans ajout d'agent de coagulation, tel que décrit dans la demande de brevet DE954920, soit des systèmes d'agitation spécifiques à très fort cisaillement mécanique, tels que des coagulateurs à turbine nécessitant ou non l'emploi d'un
15 agent de coagulation (tel que décrit dans la demande de brevet JP4106106), soit une congélation du latex en couche mince selon un procédé continu, tel que décrit dans la demande de brevet FR2531716).

20 On obtient, suivant l'un ou l'autre de ces procédés, ainsi une résine pulvérulente renfermant un mélange intime du polymère vinylique halogéné et du copolymère porteur de groupes associatifs.

Lorsque ce mélange a été séché par atomisation, on
25 obtient généralement une poudre dont la granulométrie est comprise entre 10 et 150µm. Lorsque ce mélange a été séché par coagulation, on obtient généralement une poudre dont la granulométrie est comprise entre 10 et 300µm.

La granulométrie de la poudre est mesurée par
30 diffraction et diffusion en utilisant par exemple un appareil MASTERSIZER2000® de la société MALVERN ou à l'aide d'un sédimentomètre.

L'invention a également pour objet une composition renfermant la résine pulvérulente décrite précédemment, éventuellement sous forme broyée.

5 Cette composition peut se présenter notamment sous forme solide ou sous la forme d'émulsions, de suspensions ou de solutions.

10 Hormis la résine décrite précédemment, la composition selon l'invention peut renfermer divers additifs dont un ou plusieurs plastifiants.

 Ceux-ci peuvent par exemple être choisis parmi : les plastifiants polymères tels que les polyphtalates et les
15 polyadipates ; les plastifiants monomères tels que les azélates, les trimellitates (TOTM, TEHTM...), les sébaçates (DIOS, DINS, DIDS...), les adipates (DOA, DEHA, DINA, DIPA...), les phtalates (DOP, DEHP, DIDP, DINP...), les citrates, les benzoates, les tallates, les
20 glutarates, les fumarates, les maléates, les oléates, les palmitates, les acétates comme les monoglycérides acétylés ; et leurs mélanges. Les phtalates tels que le di-octyl phtalate, les dialkyl adipates tels que le ditridécyl adipate (DTDA), les monoglycérides di-acétylés
25 tels que le glycérol monolaurate di-acétate et les dialkyl sébaçates tels que le diisodécyl sébaçate (DIDS) sont préférés pour une utilisation dans la présente invention. La quantité de plastifiant peut par exemple représenter de 60 à 100% en poids, par rapport au poids
30 du polymère vinylique halogéné.

 La composition selon l'invention peut par ailleurs renfermer :

- des lubrifiants, tels que l'acide stéarique et ses esters (dont le Loxiol[®] G12 de COGNIS), les esters cireux (dont le Loxiol[®] G70 S de COGNIS), les cires de polyéthylène, la paraffine ou les lubrifiants acryliques (dont les Plastistrength[®], notamment L1000, d'ARKEMA),
- des pigments minéraux ou organiques, tels que le noir de carbone ou le dioxyde de titane,
- des stabilisants thermiques et/ou UV, tels que les stéarates d'étain, de plomb, de zinc, de cadmium, de baryum ou de sodium, dont le Thermolite[®] d'ARKEMA,
- des co-stabilisants tels que les huiles naturelles époxydées, en particulier les huiles de soja époxydées telles que l'Ecepox[®] PB3 d'ARKEMA,
- des anti-oxydants, par exemple phénoliques, soufrés ou phosphitiques,
- des charges ou renforts, notamment des charges cellulosiques, du talc, du carbonate de calcium, du mica ou de la wollastonite, du verre ou des oxydes ou hydrates métalliques,
- des agents antistatiques,
- des fongicides et biocides,
- des agents anti-choc, tels que les copolymères de MBS, dont le Clearstrength[®] C303H d'ARKEMA, et les modifiants acryliques de type core-shell tels que les Durastrength[®] d'ARKEMA,
- des agents gonflants tels que les azodicarbonamides, l'azo bis isobutyronitrile, le diéthyl azo-bis isobutyrate,
- des agents ignifugeants, dont le trioxyde d'antimoine, le borate de zinc et les phosphate esters bromés ou chlorés,
- des solvants, et
- leurs mélanges.

Ces additifs peuvent par exemple représenter de 0,1 à 50% du poids total de la composition.

5 La composition selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication de matériaux soit rigides, soit plastifiés. Pour ce faire, elle peut être mise en oeuvre par tout moyen, et notamment par calandrage, extrusion, extrusion-soufflage, moulage par injection, rotomoulage, 10 thermoformage, etc.

 Cette composition peut ainsi être utilisée pour la fabrication de revêtements, notamment de revêtements de sol et muraux, de meubles, de pièces en grillage ou de 15 parties d'habitacle de véhicules automobiles (telles que des peaux de planches de bord, de volants et des habillages de portes) ; de vêtements ; de joints, notamment dans le bâtiment ou l'industrie automobile ; de films auto-adhésifs, alimentaires, agricoles, de 20 papeterie ; de tôles et plaques de toit, ainsi que de plaques de bardage ; de profilés, notamment de douche et de fenêtre ; de volets, portes, plinthes, cornières ; de câbles ; et de dispositifs de transport ou de stockage de fluides, en particulier de tubes, de gaines, de pompes, 25 de vannes ou de raccords ; de boîtiers électriques ; de tuyaux d'arrosage ; de bouteilles et flacons, de feuille, notamment pour l'emballage ; de films étirables ; de poches à sang ou à soluté ; de tubes de transfusion ; de disques microsillons ; de jouets ; de panneaux ; de 30 casques ; de chaussures ; de tentures, rideaux ou nappes ; de bouées ; de gants ; de stores ; de fibres ; de colles et adhésifs ; de membranes.

L'invention a donc également pour objet les utilisations précitées.

5 L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, donnés à des fins d'illustration seulement et qui n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention, qui est définie par les revendications annexées.

10

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un latex de PVC

15 Exemple 1a : Synthèse en émulsion d'un latex de PVC (diamètre des particules = 200 nm)

Dans un autoclave de 30 litres équipé d'un mobile d'agitation de type ancre, on introduit 10 litres d'eau dé-ionisée. On ajoute 2,2 g de formaldéhyde sulfoxyrate de sodium, 2,2 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique et 0,24 g de sulfate de fer pentahydrate. On ferme l'autoclave, on démarre l'agitation à 80 tours/minute et on tire sous vide sous
20 une pression de 0,04 bar pendant 30 minutes. On charge 8 kg de chlorure de vinyle monomère (CVM). On porte ensuite la température du milieu réactionnel à 66°C en chauffant l'autoclave par l'intermédiaire de sa double-enveloppe selon une rampe de chauffe à 2°C/min. Lorsque la
25 température atteint 66°C, une solution de persulfate de potassium dans l'eau à 2 g/litre est injectée à un débit de 270 ml/heure pendant 1 heure, puis à 180 ml/heure pendant 4 heures.

30

Après une durée de 30 minutes à la température de 66°C, une solution de sodium lauryl sulfate de Sodium à 80 g/litre est injectée à un débit de 250 ml/heure pendant 4 heures. La réaction est poursuivie jusqu'à une baisse de pression de - 1 bar par rapport à la pression initiale de CVM. A ce niveau de baisse de pression, l'autoclave est refroidi à 50°C par injection d'eau à 18°C dans la double-enveloppe. La durée totale de réaction depuis la fin de rampe de chauffe jusqu'à -1 bar est d'environ 5 heures. A 50°C sous une agitation réduite à 50 tours/min, le CVM est dégazé puis l'autoclave est mis sous vide dynamique pendant 4 heures pour éliminer le CVM résiduel. On récupère ainsi 19,2 kg de latex à 37,5 % d'extrait sec. Le diamètre des particules élémentaires, mesuré au granulomètre Brookhaven, s'élève à 226 nm.

Exemple 1b : Synthèse en émulsion d'un latex de PVC (diamètre des particules = 100 nm)

20

Dans un autoclave de 30 litres équipé d'un mobile d'agitation de type ancre, on introduit 8,8 litres d'eau dé-ionisée, 32 g d'acide laurique et 9 g d'hydroxyde de potassium à partir d'une solution à 100 g/litre. On ajoute 1,1 g de formaldéhyde sulfoxylate de sodium, 1 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique et 0,11 g de sulfate de fer penahydrate. On ferme l'autoclave, on démarre l'agitation à 80 tours/minute et on tire sous vide sous une pression de 0,04 bar pendant 30 min. On charge 8 kg de chlorure de vinyle monomère (CVM). On porte la température du milieu réactionnel à 55°C en chauffant l'autoclave par l'intermédiaire de sa double-enveloppe selon une rampe de

chauffe de 2°C/min. Lorsque la température atteint 55°C, une solution de persulfate d'ammonium dans l'eau à 4 g/litre est injectée à un débit de 200 ml/heure pendant 5 heures.

5

Après une durée de 30 minutes à la température de 55°C, une solution de dodécyl benzène sulfonate de sodium à 88 g/litre est injectée à un débit de 250 ml/heure pendant 4 heures. La réaction est poursuivie jusqu'à une
10 baisse de pression de - 1 bar par rapport à la pression initiale de CVM. A ce niveau de baisse de pression, l'autoclave est refroidi à 40°C par injection d'eau à 18°C dans la double-enveloppe. La durée totale de réaction depuis la fin de rampe de chauffe jusqu'à -1 bar
15 est d'environ 5 heures. A 40°C sous une agitation réduite à 50 tours/min, le CVM est dégazé puis l'autoclave est mis sous vide dynamique pendant 4 heures pour éliminer le CVM résiduel. On récupère ainsi 18 kg de latex à 39,3 % d'extrait sec. Le diamètre moyen des particules
20 élémentaires, mesuré au granulomètre Brookhaven, s'élève à 115 nm.

Exemple 2 : Préparation d'un latex de copolymère porteur de groupes associatifs

25

Dans un autoclave de 30 litres équipé d'un mobile d'agitation de type ancre, d'un système de condensation de vapeurs à reflux et de piquages pour l'introduction des réactifs, on introduit 10 litres d'eau dé-ionisée. On
30 ajoute 2,2 g de formaldéhyde sulfoxylate de sodium ; 2,2 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique et 0,24 g de sulfate de fer pentahydrate. On ferme l'autoclave, on démarre l'agitation à 80

tours/minute et on purge le milieu par bullage d'azote pendant 30 minutes. On charge ensuite successivement 5,6 kg de méthacrylate de méthyle ; 0,48 kg d'acrylate d'éthyle ; 1,92 kg de Norsocryl N102[®] d'Arkema (mélange de 25% en poids de méthacrylate d'éthyl imidazolidone, MEIO, et de 75% en poids de méthacrylate de méthyle) ; et 36,5 g de n-dodécyl mercaptan d'Arkema. On porte ensuite la température du milieu réactionnel à 70°C en chauffant l'autoclave par l'intermédiaire de sa double-enveloppe selon une rampe de chauffe à 2°C/min. Lorsque la température atteint 70°C, une solution de persulfate de potassium dans l'eau à 2 g/litre est injectée à un débit de 200 ml/heure pendant 1 heure, puis à 150 ml/heure pendant 3 heures.

Après 30 minutes à la température de 70°C, une solution de lauryl sulfate de sodium à 100 g/litre est injectée à un débit de 250 ml/heure pendant 3,5 heures. Au terme de l'addition du persulfate de potassium et du lauryl sulfate de sodium, la réaction est complétée par un traitement d'une heure à 80°C sous agitation. L'autoclave est ensuite refroidi à 20°C par injection d'eau à 18°C dans la double-enveloppe. La durée totale de réaction depuis la fin de rampe de chauffe jusqu'à la fin du traitement à 80°C est d'environ 5 heures. On récupère ainsi 18,7 kg de latex à 38,4 % d'extraît sec. Le diamètre des particules élémentaires, mesuré au granulomètre Brookhaven, s'élève à 235 nm.

Exemple 3 : Mélange et atomisation des latex selon l'invention

Les latex de l'exemple 1a (ou 1b) et de l'exemple 2 sont dilués par ajout d'eau dé-ionisée jusqu'à un extrait sec de 20%. 15 kg de chacun des latex dilués sont incorporés dans une cuve de 50 litres équipée d'un agitateur à ancre. Le mélange des latex est homogénéisé sous agitation à 50 tours/minutes pendant 1 heure à température ambiante. Après cette étape d'homogénéisation, le mélange de latex est filtré sur une toile métallique de maille 100 µm.

Le mélange de latex est ensuite séché avec un atomiseur de type Niro Minor Production équipé d'une buse bifluide d'un diamètre interne de 1 mm. Les conditions opératoires d'atomisation sont fixées comme suit : température d'entrée = 150°C, température de sortie = 70°C, pression d'air de pulvérisation = 3 bars. Dans ces conditions, le débit de séchage se stabilise à 14 kg de latex/heure. L'atomiseur est maintenu en fonctionnement pendant 2 heures. 5,5 Kg de poudre de mélange sont ainsi obtenus. Le taux d'humidité résiduelle dans la poudre est inférieur à 0,5%.

Exemple 4 : Mélange et coagulation/séchage des latex selon l'invention

Les latex de l'exemple 1a (ou 1b) et de l'exemple 2 sont dilués par ajout d'eau dé-ionisée jusqu'à un extrait sec de 20%. 15 kg de chacun des latex dilués sont incorporés dans une cuve de 50 litres équipée d'un agitateur à ancre. Le mélange des latex est homogénéisé sous agitation à 50 tours/minutes pendant 1 heure à température ambiante. Après cette étape

d'homogénéisation, le mélange de latex est filtré sur une toile métallique de maille 100 µm.

Les 30 kg du mélange de latex sont ensuite
5 introduits dans un réacteur en verre de volume de 60 litres et de diamètre intérieur de 300 mm, lequel est muni d'une double-enveloppe chauffée par un bain thermorégulé et d'un mobile d'agitation de type hélice tripale, également nommée « impeller » d'un diamètre de
10 205 mm. La vitesse d'agitation est portée à 600 tours/minutes par paliers successifs de 100 tours/minutes. 180 ml d'acide sulfurique concentré à 95% sont ajoutés en 5 minutes pour abaisser le pH du mélange à 1. La coagulation du latex est ainsi obtenue. Le latex
15 coagulé est porté à 90°C pendant 30 minutes après une rampe de chauffe à 2°C/minutes. Au terme de cette étape de chauffage, le latex coagulé est neutralisé par coulée d'une solution de soude à 100 g/litre, puis filtré à chaud sous une pression de 5 bars sur une toile de
20 polypropylène présentant une dimension moyenne de pores de 6 µm. Le filtrat est lavé par addition de 10 litres d'eau dé-ionisée, puis séché à 60°C dans une étuve ventilée jusqu'à poids constant. 5,9 kg de poudre de mélange sont ainsi obtenus. Le taux d'humidité résiduelle
25 dans la poudre est inférieur à 0,5%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une résine polymère comprenant les étapes successives consistant à :

- 5 1- former un premier latex à partir d'au moins un polymère vinylique halogéné et un second latex à partir d'au moins un copolymère renfermant, d'une part, des motifs issus d'un premier monomère (A) rendant ledit copolymère compatible avec ledit polymère vinylique
- 10 halogéné et, d'autre part, des motifs issus d'un second monomère (B) porteur d'au moins un groupe associatif choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle, de préférence un groupe imidazolidonyle,
- 15 2- mélanger lesdits latex, et
- 3- isoler et sécher les polymères contenus dans lesdits latex pour former une résine pulvérulente.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en

20 ce que le copolymère est susceptible d'être obtenu à partir :

 - d'une part, d'un monomère (A) qui est un monomère (méth)acrylique choisi parmi : le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de

25 (méthoxy)polyéthylèneglycol, l'acrylonitrile et l'anhydride maléique,

 - d'autre part, d'un monomère (B) porteur de groupes associatifs, de préférence de groupes imidazolidonyle, qui est avantageusement choisi parmi : le méthacrylate

30 d'éthylimidazolidone (ou MEIO) et le méthacrylamide d'éthylimidazolidone (ou WAM II), et

 - éventuellement, d'un ou plusieurs autres monomères choisis parmi les acides acrylique ou méthacrylique,

leurs esters, leurs amides ou leurs sels, l'acide itaconique, ses esters, ses amides ou ses sels, et le styrène et ses dérivés comme le 4-styrène sulphonate.

5 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit copolymère est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que polymère vinylique halogéné est choisi parmi : le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ;; les copolymères de chlorure de vinyle avec des monomères choisis parmi l'acrylonitrile, l'éthylène, le propylène,
15 ou l'acétate de vinyle ; le poly(chlorure de vinylidène) ; et leurs mélanges.

 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que polymère vinylique halogéné
20 est choisi parmi les polymères fluorés comprenant un ou plusieurs monomères de formule (I) :



25 où X et X' désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de chlore) ou un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), avec de préférence X=F et X'=H.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère vinylique halogéné est choisi parmi :

 - le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF),

- 5 - les copolymères de fluorure de vinylidène avec par exemple l'hexafluoropropylène (HFP), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) ou le tétrafluoroéthylène (TFE),
- les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
- les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP),
- 10 - les copolymères d'éthylène avec le fluoroéthylène/propylène (FEP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le perfluorométhylvinyl éther (PFMVE), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ou l'hexafluoropropylène (HFP), et
- leurs mélanges.

15

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le polymère vinylique halogéné est susceptible d'être obtenu suivant un procédé de polymérisation en micro-suspension aqueuse, éventuellement de type ensemencé, ou en émulsion aqueuse.

20

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans la seconde étape du procédé, les latex sont mélangés dans un rapport du polymère vinylique halogéné au copolymère porteur de groupes associatifs allant de 1:200 à 100:1, plus préférentiellement de 1:100 à 1:1 (en matière sèche).

25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans la troisième étape du procédé, les latex sont soumis à un procédé de séchage par atomisation, de coagulation ou de lyophilisation.

30

10. Résine susceptible d'être obtenue suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5 11. Composition renfermant la résine selon la revendication 10 et éventuellement des plastifiants.

12. Utilisation de la composition selon la revendication 11 pour la fabrication de revêtements, notamment de revêtements de sol et muraux, de meubles, de
10 pièces en grillage ou de parties d'habitacle de véhicules automobiles (telles que des peaux de planches de bord, de volants et des habillages de portes) ; de vêtements ; de joints, notamment dans le bâtiment ou l'industrie automobile ; de films auto-adhésifs, alimentaires,
15 agricoles, de papeterie ; de tôles et plaques de toit, ainsi que de plaques de bardage ; de profilés, notamment de douche et de fenêtre ; de volets, portes, plinthes, cornières ; de câbles ; et de dispositifs de transport ou de stockage de fluides, en particulier de tubes, de
20 gaines, de pompes, de vannes ou de raccords ; de boîtiers électriques ; de tuyaux d'arrosage ; de bouteilles et flacons, de feuille, notamment pour l'emballage ; de films étirables ; de poches à sang ou à soluté ; de tubes de transfusion ; de disques microsilons ; de jouets ; de
25 panneaux ; de casques ; de chaussures ; de tentures, rideaux ou nappes ; de bouées ; de gants ; de stores ; de fibres ; de colles et adhésifs ; de membranes.