



NUMERO DE PUBLICATION : 1004476A3

NUMERO DE DEPOT : 9000646

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 01 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Juin 1990 à 11h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

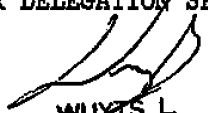
ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE AMELIORE POUR L'HYDROLYSE PAR SAPONIFICATION DES COPOLYMERES D'ACETATE DE VINYLE ET D'ETHYLENE EN EMULSION AQUEUSE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 01 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur

Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification des
copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en émulsion aqueuse

La présente invention concerne un procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en émulsion aqueuse. Elle concerne plus particulièrement un procédé de saponification à l'intervention
5 d'une base inorganique forte qui conduit à des copolymères hydrolysés de coloris amélioré.

Les copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène ou encore copolymères d'alcool vinylique et d'éthylène, communément désignés par le vocable "copolymères EVOH",
10 constituent des copolymères thermoplastiques à structure semi-cristalline bien connus, caractérisés essentiellement par d'excellentes propriétés d'imperméabilité vis-à-vis des gaz et des arômes secs, alliées à de bonnes propriétés de thermoplasticité et qui trouvent de ce fait des débouchés multiples dans le
15 domaine de l'emballage alimentaire.

Les procédés les plus couramment utilisés pour fabriquer des copolymères EVOH à l'échelle industrielle consistent, d'une part, en l'alcoolyse ou la transestérification catalytique des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène (ci-après désignés
20 par le vocable "copolymères EVA") en solution alcoolique, généralement méthanolique, avec formation comme sous-produit de l'ester acétique de l'alcool, généralement d'acétate de méthyle, et, d'autre part, en la saponification de copolymères EVA en émulsion aqueuse à l'intervention d'une quantité au moins
25 stoechiométrique, par rapport aux groupements d'acétate de vinyle à hydrolyser, d'une base inorganique forte, telle que l'hydroxyde de sodium, avec formation comme sous-produit d'acétate de métal alcalin, généralement de sodium.

L'alcoolyse catalytique en solution organique nécessite la
30 mise en oeuvre de volumes importants de solvants organiques

constitués essentiellement d'alcools aliphatiques inférieurs, généralement inflammables et coûteux, qu'il convient de récupérer et de recycler et dont la manipulation n'est pas sans danger. Par ailleurs, la prédissolution du copolymère EVA est

5 habituellement une opération de longue durée. La production de copolymères EVOH par alcoolise présente donc un certain nombre d'inconvénients. Néanmoins, l'hydrolyse par alcoolise conduit généralement à des copolymères EVOH de coloris blanc. La saponification en émulsion aqueuse ne présente aucun des in-

10 convénients inhérents à l'emploi de solvants organiques, mais conduit habituellement à des copolymères EVOH de coloris jaunâtre. Sous cet aspect, les copolymères EVOH provenant de la saponification en émulsion aqueuse présentent donc un inconvénient.

15 La présente invention a pour but de procurer un procédé pour l'hydrolyse par saponification de copolymères EVA en émulsion aqueuse conduisant à des copolymères EVOH de coloris nettement amélioré.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour l'hydro-

20 lyse par saponification des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en émulsion aqueuse à l'intervention d'une base inorganique forte, caractérisé en ce que la saponification s'effectue en présence de borohydrure de sodium utilisé à raison de 0,25 mole au moins par mole d'acétaldéhyde résiduaire présent

25 dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène avant saponification.

La présente invention est basée sur la constatation surprenante que, contrairement à l'opinion généralement répandue selon laquelle le coloris jaunâtre des copolymères EVOH produits par saponification est imputable à la présence de résidus

30 acétiques, celui-ci trouve essentiellement son origine dans la présence de résidus d'acétaldéhyde. Lesdits résidus d'acétaldéhyde proviennent, selon toute vraisemblance, de l'hydrolyse adventice de l'acétate de vinyle en cours de fabrication et/ou de

35 distillation des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en émulsion aqueuse.

Le procédé selon l'invention consiste donc essentiellement en la réduction sélective des résidus d'acétaldéhyde en alcool éthylique suivant une réaction connue nécessitant théoriquement la mise en oeuvre d'un quart de mole de borohydrure de sodium par mole d'acétaldéhyde.

En pratique, les quantités de borohydrure de sodium à mettre en oeuvre pour réduire efficacement le coloris des copolymères EVOH selon le procédé de l'invention sont donc calculées en fonction de la teneur en acétaldéhyde résiduaire des copolymères EVA en émulsion aqueuse destinés à l'hydrolyse par saponification. La quantité minimale de borohydrure de sodium à mettre en oeuvre s'élève à 0,25 mole par mole d'acétaldéhyde. Dans la mesure où il n'est pas à exclure que de nouvelles quantités d'acétaldéhyde puissent se former en cours de saponification, on utilise de préférence le borohydrure de sodium en une quantité au moins stoechiométrique par rapport à la quantité globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire présents dans le copolymère EVA avant saponification. Suivant un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on utilise donc le borohydrure de sodium en une quantité au moins égale à 0,25 mole par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire dans le copolymère EVA avant saponification. Des quantités supérieures de borohydrure de sodium peuvent être mises en oeuvre. Néanmoins, dans la mesure où le borohydrure de sodium constitue un réactif coûteux, il n'y a aucun intérêt à dépasser largement une concentration de 0,25 mole par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire. En général, on ne dépassera pas une teneur de 0,50 mole et, plus particulièrement encore, de 0,30 mole par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire.

Il a par ailleurs été constaté que la présence, dans le copolymère EVOH résultant de l'hydrolyse, de résidus de borohydrure de sodium correspondant à des teneurs résiduaire en bore supérieures à 25 ppm environ induit un abaissement de l'indice de fluidité (communément appelé "melt index") dudit copolymère EVOH. Pour cette raison, il est préférable de soumettre à l'hydrolyse

par saponification des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène dont les teneurs globalisées en acétaldéhyde et acétate de vinyle résiduaire auront été réduites préalablement, par exemple par distillation, de manière à ne pas dépasser
5 environ 1000 ppm par rapport au copolymère EVA et, de préférence, 500 ppm.

Suivant un autre aspect de la présente invention, la teneur globalisée en acétaldéhyde et acétate de vinyle résiduaire des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène soumis à l'hydro-
10 lyse par saponification ne dépasse pas 1000 ppm et, de préférence, 500 ppm par rapport au copolymère EVA. L'analyse de la teneur résiduaire du copolymère EVA en acétaldéhyde et en acétate de vinyle peut s'effectuer par toute technique d'analyse usuelle et appropriée telle que, par exemple, la chromatographie
15 en phase gazeuse.

Le mode d'incorporation du borohydrure de sodium dans le milieu de saponification n'est pas critique. Celui-ci peut donc être introduit dans le milieu tel quel ou encore et, de préférence, en solution aqueuse, éventuellement alcaline,
20 variante assurant la meilleure dispersion du borohydrure de sodium dans le milieu de saponification.

Par copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, on entend désigner aux fins de la présente invention, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène contenant de 20 à 60 % molaires
25 et, de préférence, de 25 à 50 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, le solde étant constitué d'unités monomériques dérivées de l'acétate de vinyle. En conséquence, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique résultant de l'hydrolyse par saponification selon le procédé de l'invention
30 contiennent en général de 20 à 60 % molaires et, de préférence, de 25 à 50 % molaires d'éthylène, leur teneur en unités monomériques du type alcool vinylique dépendant du taux de saponification. Celui-ci est en général égal à 96 % au moins et, de préférence, à 98 % au moins.

35 Le mode d'obtention des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène mis en oeuvre sous la forme d'une émulsion aqueuse au

départ du procédé selon l'invention n'est pas critique. On peut donc faire appel à des copolymères EVA préalablement isolés de leur milieu de polymérisation et remis en émulsion aqueuse à l'intervention d'agents émulsionnants ioniques ou non ioniques.

5 Néanmoins, on donne la préférence aux copolymères EVA provenant directement d'une copolymérisation en émulsion aqueuse d'acétate de vinyle et d'éthylène, c'est-à-dire non isolés de leur milieu de copolymérisation. La copolymérisation en émulsion aqueuse d'acétate de vinyle et d'éthylène, bien connue en soi, s'effectue

10 à l'intervention des initiateurs radicalaires hydrosolubles et des agents émulsionnants usuels de la polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse des monomères vinyliques. Dans le cas où l'émulsion aqueuse de copolymère EVA devra subir un stockage avant d'être soumise à une distillation destinée à éliminer la

15 majeure partie de l'acétate de vinyle non converti, il est avantageux de l'additionner d'une faible quantité de réducteur hydrosoluble, tel que par exemple du nitrite de sodium, en vue d'empêcher une postpolymérisation.

Mise à part la particularité de recourir à des quantités

20 efficaces de borohydrure de sodium, l'hydrolyse par saponification des copolymères EVA en émulsion aqueuse s'effectue dans les conditions usuelles et bien connues de l'homme du métier en présence d'une base forte, telle que et de préférence l'hydroxyde de sodium, utilisée en quantité au moins stoechiométrique par

25 rapport aux groupements d'acétate de vinyle à hydrolyser. En général, l'excès de base forte n'excède pas 10 % en poids. Le cas échéant, le milieu aqueux de saponification peut contenir de faibles quantités d'alcool méthylique dont la présence a pour effet de faciliter et d'accélérer la réaction d'hydrolyse.

30 Habituellement, le rapport pondéral alcool méthylique/eau dans le milieu aqueux de saponification n'excède pas 0,4.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer le procédé selon l'invention.

Les exemples 1 et 2, selon l'invention, ainsi que l'exemple

35 3, donné à titre comparatif, ont été réalisés au départ d'une émulsion aqueuse à 30 % en poids de matières solides d'un

copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène contenant 27,3 %
molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, issue
directement d'une copolymérisation en émulsion aqueuse et
contenant, après distillation, 170 ppm d'acétate de vinyle et
5 70 ppm d'acétaldéhyde résiduaux par rapport au copolymère
(teneurs évaluées par chromatographie en phase gazeuse).

Exemple 1

Dans un réacteur en verre de 2 l de capacité, pourvu d'une
double enveloppe thermostatée, d'un agitateur et de moyens
10 d'introduction des divers réactifs, on introduit successivement
sous agitation à 800 t/min 430 g de soude (NaOH) 2N et 62 mg
d'une solution aqueuse alcaline contenant 12 % en poids de boro-
hydrure de sodium, 40 % en poids d'hydroxyde de sodium et 48 % en
poids d'eau (soit l'équivalent d'environ 7,4 mg de borohydrure de
15 sodium). On ferme le réacteur avant de le mettre sous atmosphère
d'azote. Après avoir porté la température du contenu à 33°C, on
procède à l'introduction simultanée progressive, étalée sur une
heure, de 665 g d'émulsion aqueuse distillée de copolymère EVA,
d'une part, et de 566 g d'un mélange constitué de 186 g de soude
20 (NaOH) 10N et de 380 g d'alcool méthylique d'autre part. Après
une heure de marche à 33°C, on entame une montée thermique pour
atteindre 50°C après une heure. Dès que cette température est
atteinte, l'agitation est réduite à 400 t/min. Après 8h30 de
marche au total, on arrête la réaction. Le milieu de réaction
25 est neutralisé par l'acide acétique. La suspension de copolymère
hydrolysé est essorée une première fois, après quoi on procède à
cinq cycles de lavage-essorage à température ambiante. Les
lavages consistent en des mises en suspension du gâteau dans des
milieux aqueux (rapport pondéral eau/copolymère EVOH : 8/1). On
30 procède dans l'ordre aux lavages suivants, chaque fois entre-
coupés d'un essorage : deux lavages à l'eau, un lavage à l'eau
acidifiée (acide acétique à raison d'environ 2,5 g/kg de copo-
lymère EVOH), deux lavages à l'eau. Le gâteau lavé et essoré est
alors séché à poids constant dans une étuve ventilée à 50°C.

35 Exemple 2

Cet exemple est conforme à l'exemple 1 si ce n'est que le

borohydrure de sodium, sous forme de la solution aqueuse alcaline décrite à l'exemple 1, est introduit dans le réacteur dans le mélange de soude 10 N et d'alcool méthylique.

Exemple 3

- 5 Cet exemple, donné à titre de comparaison, est conforme à l'exemple 1 si ce n'est qu'on n'a pas procédé à l'introduction de borohydrure de sodium dans le milieu de saponification.

- 10 A partir des copolymères EVOH produits selon les exemples 1, 2 et 3, on a fabriqué des plaques, d'une épaisseur de 1 mm, par pressage à 210°C sous une pression de 50 kg/cm² pendant trois minutes. Sur ces plaques, on a déterminé l'indice de jaune ("yellowness index") suivant la norme ASTM D 1925.

Les indices de jaune des copolymères EVOH produits selon les exemples 1, 2 et 3 s'élèvent respectivement à :

- 15 21 (exemple 1)
17 (exemple 2)
43 (exemple 3)

- 20 La comparaison des indices de jaune des copolymères EVOH produits selon le procédé de l'invention (exemples 1 et 2) avec celui du copolymère produit en l'absence de borohydrure de sodium (exemple 3, de comparaison) montre la réduction significative de l'indice de jaune et donc le gain substantiel en "blancheur" que procure le procédé selon l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène en émulsion aqueuse à l'intervention d'une base inorganique forte, caractérisé en ce
5 que la saponification est effectuée en présence de borohydrure de sodium utilisé à raison de 0,25 mole au moins par mole d'acétaldéhyde résiduaire présent dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène avant saponification.

2 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de
10 copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon la revendication 1, caractérisé en ce que le borohydrure de sodium est utilisé à raison de 0, 25 mole au moins par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire présents dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène avant saponi-
15 fication.

3 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le borohydrure de sodium est utilisé à raison de 0,50 mole au plus
20 par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire présents dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène avant saponification.

4 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon la revendication 3, caractérisé en ce que le borohydrure de sodium est
25 utilisé à raison de 0,30 mole au plus par mole globalisée d'acétaldéhyde et d'acétate de vinyle résiduaire présents dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène avant saponification.

30 5 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur globalisée en acétaldéhyde et acétate de vinyle

résiduaire des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène soumis à l'hydrolyse par saponification ne dépasse pas 1000 ppm par rapport au copolymère.

5 6 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon la revendication 5, caractérisé en ce que la teneur globalisée en acétaldéhyde et acétate de vinyle résiduaire des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène soumis à l'hydrolyse ne dépasse pas 500 ppm.

10 7 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits copolymères contiennent de 20 à 60 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, le solde étant constitué d'unités
15 monomériques dérivées de l'acétate de vinyle.

 8 - Procédé amélioré pour l'hydrolyse par saponification de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdits copolymères sont constitués de 25 à 50 % molaires d'unités monomériques dérivées
20 de l'éthylène, le solde étant constitué d'unités monomériques dérivées de l'acétate de vinyle.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000646
B0 2391

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	US-A-3 679 646 (J.E. BRISTOL) * Revendications 1-5 * ----	1-8	C 08 F 8/12
Y	US-A-3 386 978 (I.O. SALYER) * Revendications 1-16; colonne 3, ligne 31 - colonne 4, ligne 20 * ----	1-8	
A	US-A-3 679 648 (J.E. BRISTOL) * Revendications 1-6 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11-03-1991		PERMENTIER W.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BE 9000646
BO 2391**

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18/03/91

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3679646	25-07-72	Aucun	
US-A- 3386978		Aucun	
US-A- 3679648	25-07-72	Aucun	