

⑤④ Procédé de traitement de dispersions polymères basé sur l'utilisation de peroxydes organiques spécifiques.

②② Date de dépôt : 28.08.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE SA — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.03.21 Bulletin 21/09.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.10.21 Bulletin 21/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : *CHEN Long.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE SA.*

⑦④ Mandataire(s) : *Arkema France.*



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement de dispersions polymères basé sur l'utilisation de peroxydes organiques spécifiques

- [0001] La présente invention concerne un procédé pour le traitement d'une dispersion polymère préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés comprenant une étape d'ajout à ladite dispersion polymère d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants.
- [0002] L'invention concerne également l'utilisation d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants pour traiter une dispersion polymère préparée par polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés, préférablement afin de réduire la quantité de composés organiques volatils présents dans ladite dispersion polymère.
- [0003] Les préparations de dispersions de polymères synthétiques sont généralement réalisées par polymérisation de monomères insaturés dans un milieu liquide, notamment dans l'eau ou dans des solvants organiques, en présence d'un ou plusieurs initiateurs de radicaux, tels que des peroxydes organiques, des composés azo tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), des peroxydes inorganiques, à savoir des persulfates tels que le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), ou des mélanges correspondants.
- [0004] Les dispersions de polymères synthétiques obtenues à la fin du procédé de polymérisation peuvent contenir des composés organiques volatils qui proviennent d'une conversion incomplète de monomères insaturés, c'est à dire des monomères insaturés n'ayant pas réagi, d'impuretés des matières premières et/ou de sous-produits indésirables formés pendant la réaction de polymérisation.
- [0005] Cependant, la présence résiduelle de ces composés organiques volatils dans les dispersions obtenues de polymères synthétiques peut causer plusieurs problèmes, à savoir des problèmes sanitaires, notamment lorsqu'ils sont présents en une quantité significative, dans des applications et/ou des genres de domaines techniques divers.
- [0006] Par exemple, dans l'industrie alimentaire, les matériaux en contact avec des aliments tels que les emballages, les équipements de traitement ou les lubrifiants de qualité alimentaire sont généralement obtenus à partir de dispersions de polymères synthétiques. Par conséquent, le contrôle de la quantité de composés organiques volatils est décisif pour limiter les risques potentiels de contamination, pour limiter les risques sanitaires et pour satisfaire aux normes réglementaires industrielles qui requièrent que ces composés résiduels soient identifiés et quantifiés, parfois à des niveaux extrêmement

bas.

- [0007] De manière similaire, la présence de ces composés organiques volatils résiduels dans des revêtements d'intérieur peut aussi être responsable de la dégradation de la qualité de l'air et de la forte augmentation de la pollution et ainsi affecter la santé et le bien-être des gens, en particulier des occupants de bâtiments. Par exemple, les dispersions polymères utilisées pour formuler des peintures, des laques, des vernis et d'autres revêtements peut déclencher l'émission de composés organiques volatils dangereux et avoir un effet négatif de retombée sur des états de santé. Les effets néfastes sur la santé causés par ces composés peuvent aller d'affections mineures, telles que l'irritation de la muqueuse nasale et oculaire, à des complications chroniques telles que l'exacerbation de l'asthme. De plus, les résines utilisées dans ces revêtements d'intérieur peuvent aussi générer une mauvaise odeur causée par les composés organiques volatils mentionnés précédemment qui peut avoir un effet dissuasif sur leur utilisation, notamment lorsqu'elles sont utilisées pour revêtir des environnements confinés.
- [0008] D'un point de vue commercial, la conversion incomplète de monomères insaturés peut aussi gêner le développement commercial et la valeur économique de certains procédés de polymérisation.
- [0009] Par conséquent, la présence de ces composés organiques volatils résiduels dans des dispersions polymères est indésirable et peut même ne pas être tolérée dans certains genres de domaines techniques spécifiques, pour des raisons environnementales et/ou sanitaires.
- [0010] Par conséquent, plusieurs procédés chimiques et/ou physiques ont déjà été développés pour minimiser de manière significative la présence de ces composés organiques volatils résiduels dans des dispersions polymères.
- [0011] Comme exemple de procédé chimique, le brevet US 3,534,009 décrit la réalisation d'un procédé de post-polymérisation destiné à réduire la quantité de monomères résiduels d'acétate de vinyle issus de la copolymérisation principale d'acétate de vinyle et d'éthylène par la réduction de la pression au niveau atmosphérique et par l'introduction de matériaux frais de génération de radicaux, notamment de peroxyde d'hydrogène activé par l'action d'un agent réducteur. En particulier, cette référence décrit l'utilisation d'un système rédox peroxyde d'hydrogène-sulfoxyde de formaldéhyde de zinc. D'après cette référence, le but de ces matériaux frais de génération de radicaux est de continuer à polymériser les composés monomériques résiduels n'ayant pas réagi qui sont encore présents après la polymérisation principale.
- [0012] Cependant, ce procédé de post-polymérisation présente l'inconvénient d'être réalisé en deux étapes et requiert l'utilisation d'équipement supplémentaire qui pourrait conduire à l'augmentation du coût total de la fabrication du copolymère mentionné

précédemment.

- [0013] De plus, l'ajout d'un système rédox peroxyde d'hydrogène-sulfoxylate de formaldéhyde de zinc après la fin de la polymérisation principale génère de nouveaux composés organiques volatils indésirables, tels que le formaldéhyde, l'acétone, le tert-butanol et l'acrylate de tert-butyle, et conduit à une concentration en monomères résiduels comprise entre 300 et 500 ppm qui pourrait être encore inacceptable selon l'application finale de la résine ou de la dispersion polymère obtenue. En conséquence, ce procédé de post-polymérisation peut globalement produire une quantité significative de composés organiques volatils en raison de la forte concentration en composés organiques volatils nouvellement générés non polymérisables.
- [0014] Par ailleurs, dans certains cas, une fraction de la quantité de matériaux ajoutés de génération de radicaux peut perdurer à la fin du procédé de post-polymérisation et, avec les monomères résiduels n'ayant pas réagi, peut être responsable de la génération d'une mauvaise odeur dans la résine obtenue.
- [0015] Un autre défaut de ce procédé est que l'utilisation d'un sel en tant qu'agent réducteur peut potentiellement déstabiliser la dispersion polymère obtenue après le procédé de polymérisation.
- [0016] En variante, le brevet US 4,062,662 concerne un procédé physique appelé extraction à la vapeur qui implique la réalisation de barbotage d'air et/ou de vapeur à travers des micelles ou des dispersions polymères. Ce procédé est réalisé dans une colonne de dégazage en faisant passer vers le haut de la vapeur de gaz et/ou d'eau et vers le bas des micelles ou des dispersions de polymères, à contre-courant.
- [0017] Néanmoins, ce procédé présente l'inconvénient de ne pas être capable d'éliminer efficacement les monomères résiduels n'ayant pas réagi et requiert une nouvelle fois l'utilisation de nouvel équipement supplémentaire pour réaliser cette action spécifique.
- [0018] De plus, le brevet US 6,740,691 concerne un procédé pour le traitement de latex ou de dispersion polymère aqueux/aqueuse de polymères synthétiques comprenant, dans une première étape, la réduction uniquement des monomères insaturés n'ayant pas réagi par polymérisation grâce à l'ajout d'agents réducteurs, tels que le sulfoxylate de formaldéhyde de sodium, et de générateurs de radicaux libres, tels que le peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde, à savoir l'hydroperoxyde de tert-butyle, et, dans une deuxième étape, l'élimination de tous les composés organiques volatils, y compris les composés organiques volatils non polymérisables, par extraction à la vapeur. Le but de la deuxième étape est d'éliminer les composés organiques volatils non polymérisables qui ont été produits dans la première étape du procédé et pendant la polymérisation principale.
- [0019] À nouveau, ce procédé présente les inconvénients de réalisation de deux étapes successives et de nouvel équipement supplémentaire afin de réaliser l'étape d'extraction à

la vapeur. Même si le procédé comprend une deuxième étape afin d'éliminer les composés organiques volatils non polymérisables mentionnés précédemment, une fraction de la quantité des générateurs de radicaux libres ajoutés, notamment d'hydroperoxyde de tert-butyle, peut perdurer à la fin du procédé global.

- [0020] De plus, les agents réducteurs sont généralement utilisés sous forme de sels et peuvent provoquer une déstabilisation potentielle de la dispersion polymère ou du milieu réactionnel.
- [0021] En conséquence, il subsiste un besoin réel de développer un procédé qui soit capable d'éliminer de manière efficace la concentration globale en composés organiques volatils qui sont présents dans des dispersions de polymères préparées par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés sans rencontrer les inconvénients mentionnés précédemment afin de satisfaire aux exigences établies par différents genres de domaines techniques, notamment dans l'industrie alimentaire et dans les revêtements intérieurs.
- [0022] En particulier, un des buts de la présente invention est de minimiser la concentration en monomères insaturés résiduels qui n'ont pas entièrement réagi pendant le procédé principal de polymérisation sans générer en même temps de nouveaux composés organiques volatils supplémentaires.
- [0023] En outre, un autre but de la présente invention est de minimiser la concentration globale en composés organiques volatils par la réalisation d'un procédé plus pratique que ceux décrits précédemment, notamment qui ne requiert aucun nouvel équipement supplémentaire.
- [0024] Plus spécifiquement, un des buts de la présente invention est de remplacer l'utilisation d'hydroperoxydes, tels que l'hydroperoxyde de tert-butyle et l'hydroperoxyde de tert-amyle activés par l'action d'un agent réducteur.
- [0025] La présente invention concerne un procédé pour le traitement d'une dispersion polymère préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés comprenant l'ajout à ladite dispersion polymère d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants, préférablement des peroxydes de diacycle.
- [0026] L'utilisation des peroxydes organiques définis précédemment est capable de réduire la concentration en monomères insaturés résiduels, qui n'ont pas entièrement réagi pendant un procédé de polymérisation sans générer en même temps de nouveaux composés organiques volatils supplémentaires.
- [0027] En d'autres termes, le procédé défini selon la présente invention est capable d'éliminer une fraction significative des composés organiques volatils, notamment des monomères insaturés n'ayant pas réagi, qui peuvent être présents à la fin d'un procédé de polymérisation, sans produire de composés organiques volatils non polymérisables.

- [0028] Ainsi, la présente invention fournit un procédé amélioré pour accomplir l'étape de post-polymérisation dans le procédé de polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés.
- [0029] Notamment, le procédé mentionné ci-dessus peut réduire la concentration en composés organiques volatils à des niveaux inférieurs à 300 ppm et, dans certains cas, même inférieurs à 100 ppm, et plus préférablement inférieurs à 30 ppm dans des dispersions polymères préparées par polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés.
- [0030] Par conséquent, le procédé de la présente invention est capable de fournir des dispersions polymères qui peuvent satisfaire les exigences établies par différents genres de domaines techniques, y compris des prescriptions environnementales, notamment dans des domaines techniques ciblés où les consommateurs réclament des solutions saines et durables, tels que dans l'industrie alimentaire et les revêtements intérieurs.
- [0031] En particulier, les dispersions polymères obtenues après l'implémentation du procédé de la présente invention peuvent être utilisées efficacement pour formuler des revêtements intérieurs puisqu'ils ne présentent pas une mauvaise odeur. En effet, il n'y a pas de résidus des peroxydes organiques mentionnés précédemment à la fin du procédé de la présente invention contrairement à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène activé par l'action d'un agent réducteur tel qu'un système rédox peroxyde d'hydrogène-sulfoxylate de formaldéhyde de zinc.
- [0032] Ceci signifie également que le procédé de la présente invention est capable de rétablir la valeur économique d'un procédé classique de polymérisation qui avait été écarté en raison de la conversion incomplète de monomères insaturés et peut même ajouter un aspect environnemental à celui-ci.
- [0033] De plus, le procédé de la présente invention est très pratique à mettre en œuvre, notamment puisque le temps d'alimentation peut être court, et qu'il ne requiert pas la nécessité d'utilisation d'équipement supplémentaire, notamment pour réaliser une étape d'extraction à la vapeur.
- [0034] Ceci témoigne aussi du fait que le procédé de la présente invention s'avère être à la fois respectueux de l'environnement et économiquement compétitif.
- [0035] L'invention concerne également l'utilisation d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants, pour traiter une dispersion polymère préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés, préférablement afin de réduire la quantité de composés organiques volatils présents dans ladite dispersion polymère.
- [0036] En d'autres termes, le(s) peroxyde(s) organique(s) mentionné(s) précédemment est/sont utilisé(s) pour traquer les composés organiques volatils présents dans des dis-

persions polymères.

[0037] Le(s) peroxyde(s) organique(s) mentionné(s) précédemment peu(ven)t également être utilisé(s) pour améliorer l'odeur de ladite dispersion polymère.

[0038] Un autre aspect de la présente invention est une dispersion polymère pouvant être obtenue à partir du procédé mentionné précédemment, notamment une dispersion polymère (méth)acrylique.

[0039] La dispersion polymère (méth)acrylique contient préférablement moins de 100 ppm de composé organique volatil, plus préférablement moins de 50 ppm, encore plus préférablement moins de 30 ppm.

[0040] La dispersion polymère (méth)acrylique peut être utilisée efficacement dans des matériaux en contact avec des aliments tels que les emballages, les équipements de traitement ou les lubrifiants de qualité alimentaire et dans des revêtements intérieurs.

[0041] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.

[0042] Dans le texte ci-dessous, et sauf indication contraire, les limites d'une plage de valeurs sont incluses dans la plage, en particulier dans les expressions « entre » et « dans la plage de ... à ... ».

[0043] De plus, l'expression « au moins un(e) » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un(e) ou plusieurs ».

[0044] Le terme « polymérisation » englobe à la fois l'homopolymérisation et la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés.

[0045] Le terme « dispersion » englobe à la fois des suspensions et des émulsions.

[0046] Selon la présente invention, le terme « dispersion » englobe également le terme « latex ».

[0047] Procédé

[0048] Le procédé pour le traitement d'une dispersion polymère préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés comprend une étape d'ajout à ladite dispersion polymère d'une quantité suffisante d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacyl et des mélanges correspondants.

[0049] Plus préférablement, les peroxydes organiques sont choisis dans le groupe constitué par les peroxydes de diacyl.

[0050] Les peroxydes de diacyl peuvent être choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de l'acide disuccinique, le peroxyde de di-benzoyle, le peroxyde de di-(3,3,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de didécanoyle et des mélanges correspondants, notamment le peroxyde de dilauroyle.

[0051] Le peroxyde de dilauroyle est vendu sous le nom de Luperox® LP par Arkema.

[0052] Les peroxydicarbonates peuvent être choisis dans le groupe constitué par le peroxy-

dicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxydicarbonate de di(sec-butyle), le peroxydicarbonate de di(n-propyle), le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxydicarbonate de bis(4-tertbutylcyclohexyle) et des mélanges correspondants.

[0053] Plus préférablement, les peroxydicarbonates sont choisis dans le groupe constitué par le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle) et des mélanges correspondants, en particulier le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) et le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle).

[0054] Le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) est vendu sous le nom de Luperox® 223M75 par Arkema.

[0055] Selon un mode de réalisation préféré, les peroxydes organiques sont choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dilauroyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle) et des mélanges correspondants, notamment le peroxyde de dilauroyle.

[0056] Préférablement, les peroxydes organiques possèdent une température de demi-vie à 10 heures se situant dans la plage de 40 °C à 75 °C, plus préférablement dans la plage de 40 °C à 70 °C à 10 heures.

[0057] Selon la présente invention, les termes « température de demi-vie à 10 heures » fait référence à la température à laquelle la moitié des peroxydes organiques précédemment mentionnés s'est décomposée en dix heures. En d'autres termes, c'est la température à laquelle une perte d'une moitié de la teneur en oxygène actif du peroxyde a lieu après 10 heures.

[0058] Classiquement, la température de demi-vie à 10 heures des peroxydes organiques est déterminée par la mesure de la vitesse de décomposition dans le n-décane ou le n-dodécane.

[0059] Les peroxydes organiques peuvent être ajoutés dans la dispersion polymère en une quantité se situant dans la plage de 0,2 % à 5 % en poids, préférablement de 0,6 % à 2 % en poids, plus préférablement de 1 % à 1,6 % en poids par rapport au poids total de la dispersion polymère.

[0060] Préférablement, les monomères insaturés sont choisis dans le groupe constitué par les monomères vinyliques, notamment choisis parmi le monomère (méth)acrylique mono-éthyléniquement insaturé, y compris les esters, les amides et les nitriles de l'acide (méth)acrylique, tels que, par exemple, le monomère d'ester (méth)acrylique comprenant l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'aminoalkyle, le (méthacrylate) de

N-alkyl-aminoalkyle, le (méth)acrylate de N,N-dialkyl-aminoalkyle ; le (méth)acrylonitrile et le (méth)acrylamide ; le styrène ou les styrènes substitués par alkyle ; le butadiène ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou d'autres esters vinyliques ; le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et la N-vinylpyrrolidone ; le méthacrylate d'allyle, le phtalate de diallyle, le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diacrylate de 1,6-hexanediol et le divinylbenzène ; l'acide (méth)acrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, le méthacrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'itaconate de mono-méthyle, le fumarate de mono-méthyle, le fumarate de mono-butyle et l'anhydride maléique ; et des mélanges correspondants.

- [0061] Plus préférablement, les monomères insaturés sont choisis dans le groupe constitué par les monomères d'esters vinyliques, plus préférablement les esters vinyliques d'acides carboxyliques insaturés tels que l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle, les monomères esters de l'acide (méth)acrylique, les monomères de styrène et des mélanges correspondants.
- [0062] Selon un mode de réalisation préféré, les monomères insaturés utilisés pour préparer la dispersion polymère sont formulés dans une composition aqueuse qui peut préférablement comprendre un ou plusieurs tensioactifs.
- [0063] Préférablement la dispersion polymère est une dispersion polymère aqueuse, notamment une dispersion polymère obtenue par polymérisation d'au moins un ou plusieurs des monomères insaturés précédemment mentionnés.
- [0064] Plus préférablement, la dispersion polymère comprend du (méth)acrylique mono-éthyléniquement insaturé copolymérisé, en particulier du (méth)acrylique mono-éthyléniquement insaturé et du styrène copolymérisés.
- [0065] Encore plus préférablement, la dispersion polymère est une dispersion aqueuse de polymère (méth)acrylique, notamment une dispersion aqueuse de polymère styrène-acrylate.
- [0066] La dispersion polymère peut en outre comprendre des composés organiques volatils contenant des monomères résiduels issus de la polymérisation des monomères insaturés.
- [0067] Préférablement, la dispersion polymère comprend des monomères résiduels choisis dans le groupe constitué par l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acide méthacrylique, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le styrène et un mélange correspondant.
- [0068] Préférablement, le procédé de la présente invention comprend l'ajout du ou des peroxydes organiques tels que décrits précédemment à une température dans la plage de 75 à 90 °C, préférablement à une température dans la plage de 80 à 85 °C, préférablement pendant une période de temps dans la plage de 1,5 à 4 heures, plus préférablement pendant une période de temps dans la plage de 2 à 3,5 heures.

- [0069] Avantageusement, l'ajout des peroxydes organiques mentionnés précédemment est achevé en une étape.
- [0070] En particulier, le procédé de la présente invention peut représenter une des étapes mises en œuvre après la polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés tels que décrits précédemment.
- [0071] Le procédé de la présente invention est préférablement une étape de post-polymérisation d'un procédé de polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés.
- [0072] Selon un mode de réalisation préféré, la dispersion polymère est une dispersion aqueuse de polymère (méth)acrylique, en particulier de polymère acrylique, et les peroxydes organiques sont choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants.
- [0073] Selon ce mode de réalisation, les peroxydes organiques sont choisis préférablement dans le groupe constitué par le peroxyde de dilauroyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle) et des mélanges correspondants, notamment le peroxyde de dilauroyle.
- [0074] Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention vise à fournir un procédé comprenant :
- [0075] - polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés en présence d'un ou plusieurs initiateurs de radicaux libres, préférablement choisis dans le groupe constitué par les peroxydes organiques, les peroxydes inorganiques et des mélanges correspondants, afin d'obtenir une dispersion polymère, notamment une dispersion polymère aqueuse telle que définie précédemment,
- [0076] - ajout à ladite dispersion polymère d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants tels que définis précédemment.
- [0077] Utilisation
- [0078] La présente invention concerne également l'utilisation d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants tels que définis précédemment, pour traiter la dispersion polymère mentionnée précédemment préparée par polymérisation d'au moins un ou ou plusieurs monomères insaturés.
- [0079] Préférablement, le(s) peroxyde(s) organique(s) précédemment défini(s) est ou sont utilisé(s) pour réduire la quantité de composés organiques volatils présents dans ladite dispersion polymère.
- [0080] Plus préférablement, le(s) peroxyde(s) organique(s) précédemment défini(s) est ou sont utilisé(s) pour réduire la quantité de monomères résiduels issus de la polymérisation des monomères insaturés.

- [0081] Les composés organiques volatils contiennent préférablement des monomères résiduels issus de la polymérisation des monomères insaturés.
- [0082] Le(s) peroxyde(s) organique(s) mentionné(s) précédemment peu(ven)t également être utilisé(s) pour améliorer l'odeur de ladite dispersion polymère, notamment utilisée dans des revêtements intérieurs.
- [0083] En d'autres termes, le(s) peroxyde(s) organique(s) mentionné(s) précédemment peu(ven)t également être utilisé(s) pour améliorer l'odeur de revêtements intérieurs.
- [0084] Selon la présente invention, les termes « améliorer l'odeur » signifient que les peroxydes organiques tels que définis précédemment sont capables de réduire la quantité de composés organiques volatils dans les dispersions polymères jusqu'à des niveaux très bas de sorte que leur évaporation sera minimisée.
- [0085] Notamment, les peroxydes organiques tels que définis précédemment sont capables de réduire la quantité de composés organiques volatils dans les dispersions polymères jusqu'à moins de 300 ppm, préférablement jusqu'à moins de 100 ppm, plus préférablement jusqu'à moins de 50 ppm, encore plus préférablement jusqu'à moins de 30 ppm, par rapport au poids total de ladite dispersion.
- [0086] Dispersion polymère
- [0087] Un autre aspect de la présente invention repose sur une dispersion polymère pouvant être obtenue à partir du procédé défini précédemment.
- [0088] La dispersion polymère contient préférablement moins de 300 ppm de composés organiques volatils, particulièrement moins de 100 ppm, plus préférablement moins de 50 ppm, encore plus préférablement moins de 30 ppm.
- [0089] Préférablement, l'invention se rapporte à une dispersion polymère (méth)acrylique pouvant être obtenue par le procédé mentionné précédemment.
- [0090] Les peroxydes organiques sont choisis parmi les peroxydes organiques mentionnés précédemment.
- [0091] La dispersion polymère (méth)acrylique contient moins de 300 ppm, préférablement moins de 100 ppm de composé organique volatil, plus préférablement moins de 50 ppm, encore plus préférablement moins de 30 ppm, par rapport au poids total de ladite dispersion.
- [0092] La dispersion (méth)acrylique est préférablement une dispersion (méth)acrylique aqueuse, encore plus préférablement une dispersion acrylique aqueuse.
- [0093] La dispersion polymère (méth)acrylique peut être utilisée efficacement dans des matériaux en contact avec des aliments tels que les emballages, les équipements de traitement ou les lubrifiants de qualité alimentaire et dans des revêtements intérieurs.
- [0094] Notamment, la dispersion polymère (méth)acrylique peut être utilisée dans des revêtements intérieurs.
- [0095] Les exemples ci-dessous sont donnés comme illustrations de la présente invention.

[0096] EXEMPLES

I. Préparation de la dispersion polymère

[0097] Les caractéristiques d'une résine acrylique aqueuse (ENCOR® 5181 CS, produite par ACR, CHINE) sont données dans le Tableau 1 détaillé ci-dessous.

[0098] [Tableaux1]

Caractéristiques de la résine acrylique	
Teneur en solides %	Viscosité cP
55-57	800

[0099] De l'acrylate de butyle (désigné BA ci-après) est ajouté à la résine acrylique aqueuse détaillée dans le Tableau 1 afin d'obtenir une quantité globale de 2000 ppm. Le mélange est ensuite agité et dispersé pendant 1 heure et demi pour obtenir une dispersion acrylique aqueuse.

II. Peroxydes organiques testés

[0100] Les peroxydes organiques mis en œuvre dans le protocole expérimental décrit ci-après sont listés ci-dessous :

[0101] - peroxyneodécanoate de t-butyle vendu sous le nom Luperox® 10M75 (désigné 10M75) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 48 °C,

[0102] - peroxyphthalate de tert-amyle vendu sous le nom Luperox® 554M75 (désigné 554M75) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 55 °C,

[0103] - hydroperoxyde de tert-butyle et pyrosulfite de sodium (désigné TBHP d'Arkema + SBS d'Enox)

[0104] - peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 48 °C,

[0105] - peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) vendu sous le nom de Luperox® 223M75 (désigné 223M75) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 49 °C

[0106] - peroxyde de dibenzoyl vendu sous le nom de Luperox® A75 (désigné A75) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 73 °C,

[0107] - peroxyde de dilauroyle vendu sous le nom de Luperox® LP (désigné LP) possédant une température de demi-vie à 10 heures de 64 °C.

III. Protocole expérimental

[0108] 2,4 grammes de peroxyde de dilauroyle vendu sous le nom de Luperox® LP par Arkema sont ajoutés aux 150 grammes de la dispersion acrylique aqueuse précédemment décrite d'un coup à une température de 80°C pendant 3 heures. Après 3 heures, la concentration résiduelle en composés organiques volatils dans la dispersion est enregistrée.

[0109] Le protocole est identique pour tous les peroxydes organiques décrits dans la partie II sauf pour le système rédox hydroperoxyde de tert-butyle et pyrosulfite de sodium

(TBHP + SBS), l'hydroperoxyde de tert-butyle ayant été ajouté à 60 °C pendant 3 heures.

IV. Résultats

[0110] Les résultats sont donnés dans le Tableau 2 ci-dessous :

[0111] [Tableaux2]

Evaluation des composés organiques volatils présents dans la dispersion acrylique aqueuse

Ingédients	BA résiduel ppm	Acétone ppm	Alcool tert- butylique (TBA) ppm	Alcool tert- amylique (TAA) ppm	Benzène ppm
TBHP + SBS	28	271	268	/	/
554M75	1112	96	/	49	/
10M75	532	39	1471	/	/
A75	18	/	/	/	324
LP	22	/	/	/	/
peroxydicarbonate de bis(tert- butylcyclohexyle)	36	/	/	/	/
223M75	88	/	/	/	/

[0112] Les résultats montrent que le système rédox TBHP + SBS génère une quantité significative de nouveaux composés organiques volatils alors que les peroxydes organiques utilisés selon la présente invention LP, 223M75 et peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle) sont capables de réduire de manière significative la quantité d'acrylate de butyle (BA) résiduel sans générer de nouveaux composants supplémentaires.

[0113] Les résultats montrent également que les peroxyesters 554M75 et 10M75 sont moins efficaces que les peroxydes organiques de la présente invention en termes de réduction de la quantité d'acrylate de butyle résiduel.

[0114] De plus, les peroxyesters testés génèrent également de nouveaux composés organiques volatils supplémentaires, tels que l'acétone, l'alcool tert-amylique et l'alcool tert-butylque, c'est à dire à la fois des composés organiques volatils non polymérisables et polymérisables.

[0115] Enfin, les résultats démontrent également que le Luperox® A75 (peroxyde de dibenzoyle) qui possède une température de demi-vie à 10 heures de 73 °C est capable de réduire la quantité résiduelle d'acrylate de butyle.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé pour le traitement d'une émulsion polymère aqueuse préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés comprenant l'ajout à ladite dispersion polymère d'un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe constitué par les peroxydicarbonates, les peroxydes de diacycle et des mélanges correspondants, préférablement des peroxydes de diacycle.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les peroxydes organiques possèdent une température de demi-vie se situant dans la plage de 40 °C à 75 °C à 10 heures, préférablement se situant dans la plage de 40 °C à 70 °C à 10 heures.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les peroxydes organiques sont des peroxydes de diacycle choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de l'acide disuccinique, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de di-(3,3,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de didécanoyle et des mélanges correspondants, notamment le peroxyde de dilauroyle.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les peroxydes organiques sont des peroxydicarbonates choisis dans le groupe constitué par le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxydicarbonate de di(sec-butyle), le peroxydicarbonate de di(n-propyle), le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxydicarbonate de bis(4-tert)butylcyclohexyle) et des mélanges correspondants, préférablement le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) ou le peroxydicarbonate de bis(tert-butylcyclohexyle).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) peroxyde(s) organique(s) est/sont ajouté(s) à la dispersion polymère en une quantité se situant dans la plage de 0,2 % à 5 % en poids, préférablement de 0,6 % à 2 % en poids, plus préférablement de 1 % à 1,6 % en poids par rapport au poids total de la dispersion polymère.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères insaturés sont choisis dans le groupe constitué par les monomères vinyliques, notamment choisis parmi le

monomère (méth)acrylique mono-éthyléniquement insaturé, y compris les esters, les amides et les nitriles de l'acide (méth)acrylique, tels que, par exemple, le monomère d'ester (méth)acrylique comprenant l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'aminoalkyle, le (méthacrylate) de N-alkyl aminoalkyle, le (méth)acrylate de N,N-dialkyl aminoalkyle ; le (méth)acrylonitrile et le (méth)acrylamide ; le styrène ou les styrènes alkyl-substitués ; le butadiène ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou d'autres esters vinyliques ; le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et la N-vinylpyrrolidone ; le méthacrylate d'allyle, le phtalate de diallyle, le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diacrylate de 1,6-hexanediol et le divinylbenzène; l'acide (méth)acrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, le méthacrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'itaconate de mono-méthyle, le fumarate de mono-méthyle, le fumarate de mono-butyle et l'anhydride maléique ; et des mélanges correspondants.

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion polymère comprend en outre un ou plusieurs monomères résiduels issus de la polymérisation des monomères insaturés.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit traitement est une étape de post-polymérisation d'un procédé de polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés.
- [Revendication 9] Utilisation de peroxydes organiques tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour traiter une dispersion polymère, telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1, 6 et 7, préparée par polymérisation d'au moins un ou plusieurs monomères insaturés tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1, 6 et 7.
- [Revendication 10] Utilisation selon la revendication 9 pour réduire la quantité de composés organiques volatils présents dans ladite dispersion polymère.
- [Revendication 11] Utilisation selon la revendication 9 ou 10 pour améliorer l'odeur de ladite dispersion polymère, notamment utilisée dans des revêtements intérieurs.

[Revendication 12] Dispersion polymère pouvant être obtenue par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 5 886 140 A (OLIVARES MARGARITO
ALBARRAN [MX] ET AL)
23 mars 1999 (1999-03-23)

DE 197 41 184 A1 (BASF AG [DE])
25 mars 1999 (1999-03-25)

US 2005/222374 A1 (MULLER HARMIN [DE] ET
AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT