RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 477 555**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 04335**

(54) **Préparation de latex de copolymère à basse viscosité et à haute teneur en solides.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 08 F 218/04, 2/22, 220/18 // C 09 D 3/76; C 09 J 3/14; D 06 M 15/40.**

(22) Date de dépôt ..... 4 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 10 mars 1980, n° 128 603.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 11-9-1981.

(71) Déposant : Société dite : NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Manfred Heimberg.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
85, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne le domaine des latex de copolymère et, plus particulièrement, des latex ayant une haute teneur en solides et une basse viscosité, que l'on prépare en partant d'un mélange de monomères copolymérisables comprenant un ester de vinyle et un ester acrylate ou méthacrylate.

On connaît, depuis un certain temps, de nombreux procédés de polymérisation et de copolymérisation en émulsion de divers monomères éthyléniques, parmi lesquels des esters de vinyle et des esters acrylates et méthacrylates. En général, pour préparer un latex dérivé d'un ester de vinyle et d'un ou plusieurs autres monomères copolymérisables avec celui-ci, on commence par introduire dans un réacteur une phase aqueuse contenant de l'eau, un surfactif, un tampon, un catalyseur ou un système catalytique du type à radicaux libres et, habituellement, un colloïde protecteur tel que l'alcool polyvinylique. Ensuite, on introduit les monomères dans le réacteur, soit en des courants séparés, le mélange s'effectuant dans le réacteur, soit à l'état de mélange, soit en une seule fois, soit par portions, puis on chauffe à la température de polymérisation et, ensuite, on laisse la polymérisation se dérouler pratiquement jusqu'à l'achèvement, tout en agitant constamment. On refroidit le latex obtenu, on le filtre et on peut l'utiliser dans beaucoup d'applications, par exemple comme peintures et autres compositions de revêtement de surfaces, adhésifs et agents de traitement des textiles.

Des procédés de polymérisation en émulsion présentant un ou plusieurs des aspects du procédé de préparation de latex de copolymère décrit ci-dessus sont décrits dans les brevets US 2 496 384, 2 520 959, 3 248 356, 3 404 114, 3 423 353, 3 483 171, 3 804 881 et 4 039 500. En particulier, le brevet US 3 423 353 décrit des latex tirés d'acétate de vinyle et d'un ou plusieurs comonomères comprenant des acrylates et méthacrylates d'alkyle comme les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle et de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle

et de propyl-n, et il est dit que les latex ont une teneur en solides plus élevée que l'orsqu'on utilise des techniques classiques de polymérisation en émulsion, tout en ayant des viscosités réduites et une stabilité améliorée au gel et au dégel. On prépare les latex de la façon classique et, une fois que la polymérisation est pratiquement complète, on ajoute à l'émulsion une quantité relativement grande de catalyseur ou amorceur de polymérisation pour diminuer la viscosité et augmenter la grosseur de particules. Il est dit, dans le brevet cité, que cette addition de catalyseur après coup entraîne probablement une certaine dégradation du surfactif et du colloïde protecteur contenant des chaînons éther, diminuant leur poids moléculaire par un mécanisme d'oxydation qui comporte une rupture des liaisons éther. On pense que cette dégradation par oxydation diminue l'efficacité du surfactif et du colloïde protecteur, entraînant une certaine agglomération de particules. Il semble que la plus grande dimension moyenne de particules de l'émulsion soit aussi responsable de l'abaissement de la viscosité.

On a maintenant découvert que l'on peut facilement et commodément préparer des latex tirés d'esters de vinyle et d'esters acrylates et/ou méthacrylates et ayant une haute teneur en solides et une basse viscosité, en vertu de la polymérisation elle-même, ce qui permet de se passer d'autres étapes de manipulation telles que l'addition après coup de quantités relativement grandes de catalyseur comme dans le brevet US 3 423 353 déjà cité.

L'addition de catalyseur après coup à des latex préparés par le procédé de la présente invention n'a pas d'effet notable sur la viscosité des produits, ce qui démontre que la viscosité des latex obtenus est en majeure partie fixée pendant la polymérisation.

Selon l'invention, on prépare des latex de copolymère de basse viscosité à haute teneur en solides en partant de (a) au moins un ester de vinyle monomère représentant

environ 50 à 95 % du poids total des monomères introduits et (b) au moins un monomère choisi parmi les esters acrylates et méthacrylates et représentant le reste du total des monomères ; en un premier stade, on polymérise une part notable de l'ester de vinyle monomère total, par exemple au moins environ 10 % en poids et, de préférence, au moins environ 50 % en poids de celui-ci, avec environ 0 à 50 % du poids total d'ester acrylate et/ou méthacrylate monomère, dans un milieu d'émulsion aqueuse contenant un catalyseur de polymérisation et, ensuite, on polymérise en un deuxième stade le reste de l'ester de vinyle monomère avec le reste de l'ester acrylate et/ou méthacrylate monomère dans le milieu de réaction contenant un supplément de catalyseur si nécessaire, la polymérisation se poursuivant pratiquement jusqu'à l'achèvement. De préférence, pendant le premier stade, le rapport de l'ester de vinyle à l'acrylate et/ou au méthacrylate est supérieur à environ 4,5, jusqu'à ce qu'environ 40 à 60 % du total des monomères aient été introduits et, pendant la deuxième addition, le rapport de l'ester de vinyle monomère à l'acrylate et/ou au méthacrylate monomère est inférieur à environ 4,5, jusqu'à ce que tout le reste des monomères ait été introduit dans le réacteur de polymérisation. On peut ajouter, au début du processus de polymérisation ou pendant celui-ci, un ou plusieurs autres monomères éthyléniques copolymérisables avec les monomères (a) et (b) et présents à raison de 5 % au maximum du poids total de monomères introduits. Il peut être avantageux de polymériser initialement une petite quantité, soit environ 5 %, de l'ester de vinyle monomère total, dans le réacteur, avant le début de la polymérisation de premier stade.

Le procédé selon l'invention envisage d'utiliser des surfactifs, tampons, colloïdes protecteurs, catalyseurs etc... connus et classiques, en quantités usuelles, et on peut opérer dans les appareils utilisés antérieurement pour la polymérisation en émulsion.

Typiquement, les latex obtenus selon l'invention ont une teneur en solides d'environ 60 à 70 % en poids et même davantage. La viscosité des latex à haute teneur en solides selon l'invention n'est généralement qu'une fraction de celle de latex préparés de la façon usuelle, c'est-à-dire par addition simultanée des monomères, et, habituellement, elle ne dépasse pas 15 Pa.s ; il s'agit de la viscosité Brookfield (RVF, axe n° 1) à 2 tours/mn. Les latex ayant une haute teneur en solides équivalente, préparés de la façon classique, atteignent une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 5) à 2 tours/mn de 50 Pa.s. Grâce à la combinaison d'une haute teneur en solides et d'une basse viscosité, les latex de l'invention sont spécialement utiles à la préparation de peintures et autres revêtements de surface.

Les latex préparés selon le procédé de l'invention contiennent des copolymères d'au moins un ester de vinyle et d'au moins un ester acrylate et/ou méthacrylate. Généralement, lorsqu'on prépare ces copolymères, on copolymérise environ 50 à 95 % et, de préférence, environ 65 à 85 % en poids d'ester de vinyle avec environ 5 à 50 % et, de préférence, environ 15 à 35 % en poids d'ester acrylate et/ou méthacrylate, sur le poids total des monomères présents.

Parmi les esters de vinyle que l'on peut utiliser avantageusement dans l'invention figurent le formiate, le propionate, le butyrate et le chloracétate de vinyle. L'acétate de vinyle est spécialement préférentiel dans l'invention. Des exemples d'esters acrylates et méthacrylates que l'on peut utiliser avantageusement dans l'invention sont les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, le butyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, d'amyle, d'isoamyle, d'hexyle, de 2-éthylhexyle, d'octyle, de 3,5,5-triméthylhexyle, de décyle, de dodécyle, de cétyle, d'octadécyle, de cyclohexyle et de phényle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle-n, d'amyle-n, d'isoamyle, d'hexyle,

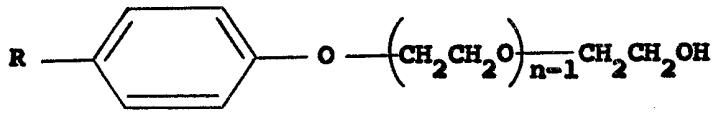
de 2-éthylbutyle, d'octyle, de 3,5,5-triméthylhexyle, de décyle, de cyclohexyle, de norbornényle, de benzyle, de phényle et de néopentyle. On a trouvé que l'acrylate de butyle est spécialement avantageux dans l'invention.

Comme on l'a dit plus haut, au maximum 5 % du poids total des monomères présents peuvent être interpolymérisés avec un ou plusieurs monomères éthyléniques supplémentaires, par exemple : l'éthylène, le propylène, le butène(1), le butène(2), l'isobutylène, le pentène(1), le 2-méthylbutène(2), l'hexène(1), le 4-méthylpentène(1), le 3,3-diméthylbutène(1), le 2,4,4-triméthylpentène(1), le 6-éthylhexène(1), l'heptène(1), l'octène(1), le décène(1), le dodécène(1), l'allène, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, l'hexadiène(1,5), l'hexatriène(1,2,5), le divinylacétylène, le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le norbornène, le norbornadiène, le méthylnorbornène, le cyclohexène, le styrène, l'α-chlorostyrène, l'α-méthylstyrène, l'allylbenzène, le phénylacétylène, le 1-phénylbutadiène(1,3), le vinylnaphtalène, le 4-méthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le 3-éthylstyrène, le 2,5-diéthylstyrène, le 2-méthoxystyrène, le 4-méthoxy-3-méthylstyrène, le 4-chlorostyrène, le 3,4-diméthyl-α-méthylstyrène, le 3-bromo-4-méthyl-α-méthylstyrène, le 2,5-dichlorostyrène, le 4-fluorostyrène, le 3-iodostyrène, le 4-cyanostyrène, l'acide 4-vinylbenzoïque, le 4-acétoxystyrène, l'alcool 4-vinylbenzylique, le 3-hydroxystyrène, le 1,4-dihydroxystyrène, le 3-nitrostyrène, le 2-aminostyrène, le 4-N,N-diméthylaminostyrène, le 4-phénylstyrène, le 4-chloro-1-vinylnaphtalène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acroléine, la méthacroléine, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylamide, la méthacrylamide, la N-méthyl-méthacrylamide, l'acide chloracrylique, l'acide méthylchloracrylique, le chloracétonitrile, l'éthacrylonitrile, la N-phényl-acrylamide, la N,N-diéthyl-acrylamide, la N-cyclohexyl-acrylamide, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le cyanure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le

trichloroéthène, la méthyl-vinylcétone, la méthyl-isopropénylcétone, la phénylcétone, la méthyl-α-chlorovinylcétone, l'éthyl-vinylcétone, la divinylcétone, l'hydroxyméthyl-vinylcétone, la chlorométhyl-vinylcétone, le diacétate d'allylidène, l'éther méthyl-vinylique, l'éther isopropyl-vinylique, l'éther butyl-vinylique, l'éther 2-éthylhexyl-vinylique, l'éther 2-méthoxyéthyl-vinylique, l'éther 2-chloréthyl-vinylique, l'éther méthoxyéthoxyéthyl-vinylique, l'éther hydroxyéthyl-vinylique, l'éther aminoéthyl-vinylique, l'éther α-méthylvinyl-méthylique, l'éther divinylique, l'éther divinylique de l'éthylèneglycol, du diéthylèneglycol ou de la triéthanolamine, l'éther cyclohexyl-vinylique, l'éther benzyl-vinylique, l'éther phénéthyl-vinylique, l'éther crésyl-vinylique, l'éther hydroxyphényl-vinylique, l'éther chlorophényl-vinylique, l'éther naphtyl-vinylique, le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de bis-(2-éthylhexyle), l'anhydride maléique, le fumarate de diméthyle, le fumarate de dipropyle, le sulfure de vinyle et éthyle, le sulfure de divinyle, le sulfure de vinyle et p-tolyle, la divinylsulfone, la vinyl-éthylsulfone, le vinyl-éthylsulfoxyde, l'acide vinyl-sulfonique, le vinylsulfonate de sodium, la vinylsulfonamide, la vinyl-benzamide, la vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinylcarbazole, la N-(vinylbenzyl)-pyrrolidine, la N-(vinylbenzyl)-pipéridine, le 1-vinylpyrène, le 2-isopropénylfuranne, le 2-vinyl-dibenzofuranne, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, la 3-isopropénylpyridine, la 2-vinylpipéridine, la 2-vinylquinoléine, le 2-vinylbenzoxazole, le 4-méthyl-5-vinylthiazole, le vinylthiophène, le 2-isopropénylthiophène, l'indène, la coumarone, le sulfure de 1-chloréthyle et vinyle, le sulfure de vinyle et 2-éthoxyéthyle, le sulfure de vinyle et phényle, le sulfure de vinyle et naphtyle(2), les allylmercaptans, le divinylsulfoxyde, le vinyl-phényl-sulfoxyde, le vinyl-chlorophénylsulfoxyde, le vinylsulfonate de méthyle, la vinylsulfanilide etc... On peut introduire dans le réacteur une partie ou la totalité de ces monomères

facultatifs au début du processus de polymérisation ou pendant celui-ci. Dans certains cas, on peut utiliser ces monomères à une concentration inférieure à environ 2 % en poids pour éviter une coagulation excessive.

Les surfactifs envisagés par l'invention comprennent tous les surfactifs et émulsifiants connus et classiques, principalement les corps non ioniques et anioniques et leurs mélanges, utilisés antérieurement dans la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'éthylène, les surfactifs non ioniques étant spécialement préférentiels. Parmi les surfactifs non ioniques avec lesquels on a eu de bons résultats figurent les "Igepals" (G.A.F.), les "Tweens" (Atlas Chemical) et les "Pluronics" (BASF Wyandotte). Les "Igepals" sont les membres d'une série homologue d'alkylphénoxypoly-(éthylèneoxy)-éthanols, qui peuvent être représentés par la formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle et n indique le nombre de moles d'oxyde d'éthylène utilisé ; ils comprennent des alkylphénoxypoly-(éthylène-oxy)-éthanols dont les groupes alkyle contiennent environ 7 à 18 atomes de carbone inclusivement et qui comportent environ 4 à 100 unités oxyde d'éthylène, comme les heptylphénoxypoly-(éthylène-oxy)-éthanols, les nonylphénoxypoly-(éthylène-oxy)-éthanols et les dodécylphénoxypoly-(éthylène-oxy)-éthanols, les sels de sodium ou d'ammonium des esters sulfates de ces alkylphénoxypoly-(éthylène-oxy)-éthanols, les alkylpoly-(éthylène-oxy)-éthanols, les alkylpoly-(propylène-oxy)-éthanols, le chlorure d'octylphénoxyéthoxyéthyl-diméthyl-benzylammonium, le thioéther tertiododécylique du polyéthylèneglycol. Les "Tweens" sont des dérivés polyoxyalkylène d'esters partiels d'acide gras et de l'anhydride du sorbitol, par exemple les dérivés polyoxyalkylène du monolaurate de

sorbitan, du monopalmitate de sorbitan, du monostéarate de sorbitan, du tristéarate de sorbitan, le monooléate de sorbitan et le trioléate de sorbitan. Les "Pluronics" sont des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe formée par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol etc... D'autres surfactifs non ioniques appropriés qui peuvent servir ici sont des dérivés d'oxyde d'éthylène et d'alcools gras à longue chaîne comme les alcools octylique, dodécylique, laurylique ou cétylique. Des surfactifs anioniques qui peuvent servir ici comprennent les sulfates alcalins dérivés d'alcools en $C_{12}$ à $C_{14}$ comme le laurylsulfate de sodium et les sels alcalins d'acides alkylbenzènesulfoniques et alkyltoluènesulfoniques contenant des chaînes latérales aliphatiques d'environ 10 à 15 atomes de carbone etc... On utilise généralement le surfactif à raison d'environ 3 à 5 % et, de préférence, d'environ 3,5 à 4,5 % du poids total des monomères présents.

On incorpore généralement un colloïde protecteur aux émulsions aqueuses de l'invention. Des colloïdes protecteurs connus et classiques tels que les alcools polyvinyliques partiellement et complètement hydrolysés, les éthers de cellulose, par exemple l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'éthyl-hydroxyéthylcellulose et les dérivés éthoxylés d'amidon, les gommes naturelles et synthétiques, par exemple la gomme adragante et la gomme arabique, l'acide polyacrylique, le copolymère éther méthyl-vinylique/anhydride maléique et la polyvinylpyrrolidone conviennent bien à l'utilisation dans le cadre de l'invention, de préférence à raison d'environ 0,1 à 2 % du poids de l'émulsion. La polyvinylpyrrolidone et les alcools polyvinyliques partiellement hydrolysés sont spécialement avantageux pour l'utilisation dans l'invention.

Les catalyseurs utilisés dans la réaction de copolymérisation sont tous les catalyseurs de polymérisation classiques à radicaux libres utilisés antérieurement pour

la préparation de latex de copolymère et comprennent des peroxydes minéraux comme le peroxyde d'hydrogène, le perchlorate de sodium et le perborate de sodium, des persulfates minéraux comme le persulfate de sodium, le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium et des réducteurs comme l'hydrogénosulfite de sodium. Le catalyseur (y compris le réducteur servant éventuellement de cocatalyseur) s'utilise généralement à raison d'environ 0,1 à 1 % du poids total des comonomères. On peut ajouter le catalyseur au milieu réactionnel en une seule fois ou bien le diviser en deux ou plusieurs portions que l'on ajoute au milieu à chaque addition de monomère ou pendant l'un des processus de polymérisation ou tous les deux.

On peut ajouter au système aqueux un tampon alcalin tel que le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, l'acétate de sodium etc... pour maintenir le pH au au niveau désiré. La quantité de tampon représente généralement environ 0,01 à 0,5 % du poids des monomères.

La façon d'introduire les monomères dans le réacteur n'est pas critique. On peut ajouter les monomères au milieu de réaction en un courant constant, goutte à goutte ou périodiquement par portions ; on peut mélanger l'ester de vinyle et l'ester acrylate/méthacrylate avant de les introduire dans le réacteur ou bien on peut les introduire sous forme de courants séparés. Avantageusement, on ajoute les monomères en un courant constant en des temps variant d'environ 1 à 5 heures et, de préférence, d'environ 2 à 3 heures.

On peut choisir la température de réaction aux niveaux appliqués antérieurement dans la polymérisation en émulsion. Pour les deux processus de polymérisation, la température peut varier de 0 à 100°C environ, de préférence de la température ambiante à 80°C environ, le milieu étant constamment remué ou agité autrement. L'achèvement pratiquement complet de la polymérisation est habituellement indiqué par le fait que la teneur en monomère libre de

l'émulsion de latex est inférieure à environ 1 % et de préférence inférieure à environ 0,5 % .

Dans les exemples ci-après, où l'on utilise un équipement classique et où les parties s'entendent en poids, les exemples 1 à 11 illustrent les latex de copolymère et le procédé de polymérisation en émulsion de l'invention, tandis que les exemples comparatifs 1A et 1B sont donnés pour illustrer les latex et les procédés de polymérisation antérieurs. Les constituants des milieux d'émulsion utilisés dans les exemples sont identifiés ci-après :

| Constituant | Source | Composition |
|---|---|---|
| "Triton X-405" | Rohm and Haas Company | Octylphénoxy-poly-(éthylène-oxy)éthanol |
| "Triton QS-9" | Rohm and Hass Company | Ester phosphate, forme acide |
| "Tamol 850" | Rohm and Hass Company | Sel de sodium d'acide carboxylique polymère |
| "Sipon ESY" | Alcolac, Inc. | Sel de sodium du sulfate d'éther lauryli-que |
| "Monomer X-980" | Rohm and Hass Company | Triméthacrylate de triméthylolpropane, Laurylsulfate de sodium |
| "Butyl Carbitol" | Union Carbide Corporation | Ether monobutylique du diéthylèneglycol |
| "Plasticizer Surfactant Natrosol 250MR" | Cincinnati Milacron Chemicals, Inc. Hercules, Inc. | Hydroxyéthylcellulose |
| "Trycol PO-407" | Emery Industries | Octylphénol condensé avec 40 unités oxyde d'éthylène |
| "CMP Acetate" | Troy Chemical Corporation | Préparation de conservateur contenant 10 % en poids d'acétate chlorométhoxypropyl-mercurique |

## EXEMPLE 1

Dans un ballon en résine de 2000 ml équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un entonnoir

d'addition et d'un thermomètre, on met les solutions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| (a) | Eau désionisée | 200 parties |
| | Polyvinylpyrrolidone | 2,5 parties |
| (b) | Eau désionisée | 220 parties |
| | "Triton X-405" | 40 parties |
| | "Triton QS-9" | 12,5 parties |
| | Hydroxyde de sodium | jusqu'à pH 10 |

et ensuite 40 parties d'acétate de sodium. On chauffe le réacteur au bain-marie et, à 60°C, on ajoute en une seule fois 1,65 partie de persulfate d'ammonium dans 10 parties d'eau. A 72°C, on commence à ajouter 320 parties d'acétate de vinyle, puis on continue entre 78 et 80°C en l'espace d'environ 65 minutes. Ensuite, on ajoute en l'espace d'environ 120 minutes un mélange de 360 parties d'acétate de vinyle et 150 parties d'acrylate de butyle. Quand tout le mélange de monomères a été ajouté, on introduit 0,2 partie de persulfate d'ammonium et on maintient le mélange 30 minutes de plus à 80°C pour consommer complètement les monomères. Refroidi à la température ambiante, le latex de copolymère a une teneur en solides de 65,2 % et une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 2) de 2,7 Pa.s à 2 tours/mn et de 0,8 Pa.s à 20 tours/mn.

EXEMPLE COMPARATIF 1A

Dans cet exemple, qui illustre la technique antérieure, on ajoute les monomères en une seule fois. On omet le colloïde protecteur, afin d'éviter que le latex fini n'ait une viscosité non maniable.

Dans un ballon en résine de 2000 ml équipé comme dans l'Exemple 1, on met :

| | |
|---|---|
| Eau désionisée | 450 parties |
| "Triton X-405" | 37 parties |
| "Triton QS-9" | 25 parties |
| Hydroxyde de sodium | jusqu'à pH 10 |

On porte la solution à 70°C à l'aide d'un bain-marie à température réglée et on ajoute en une seule fois 1,65 partie de persulfate d'ammonium dans 10 parties d'eau, puis un mélange de 720 parties d'acétate de vinyle et

150 parties d'acrylate de butyle en l'espace d'environ 140 minutes. La température de réaction s'élève rapidement à 80°C et on la maintient à ce niveau pendant l'addition des monomères. Après l'addition des monomères, on ajoute en outre 0,3 partie de persulfate d'ammonium dans 10 parties d'eau. On maintient la température à 80°C pendant une heure de plus, puis on refroidit à la température ambiante. Le latex de copolymère a une teneur en solides de 64,6 % et une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 5) de 50 Pa.s à 2 tours/mn et de 12,1 Pa.s à 20 tours/mn. Cette viscosité est absolument excessive pour une bonne composition de peinture au latex.

EXEMPLE COMPARATIF 1B

Cet exemple illustre aussi le procédé de la technique antérieure pour la copolymérisation simultanée de la totalité des monomères. On prépare le mélange suivant que l'on met dans un ballon en résine équipé comme dans l'Exemple 1 :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 718 g |
| Acrylate de butyle | 147 g |
| Eau désionisée | 470 g |
| "Triton X-405" | 37 g |
| "Triton QS-9" | 25 g |
| NaOH | 2,5 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 1,65 + 0,3 g |

On dissout les surfactifs dans l'eau et on règle le pH de la solution à 11,6 au moyen de NaOH (dissous dans $H_2O$). On introduit la solution dans le réacteur, on chauffe à 70°C. A ce stade, on ajoute la première partie du $(NH_4)_2S_2O_8$ et on commence l'addition du mélange de monomères. L'addition se fait rapidement pendant les 2 premières heures de polymérisation (on ajoute pendant ce temps environ 80 % du monomère). Pendant la dernière demi-heure, on diminue la vitesse d'addition des monomères (le latex devenant assez visqueux). Quand l'addition de monomère est achevée, on ajoute la deuxième partie du catalyseur (dissous dans

500 ml de $H_2O$). Ensuite, on maintient le mélange à environ 80°C pendant environ 1 heure. La température de polymérisation est de 80°C ± 1°C. Le latex obtenu a une bonne apparence, mais il est très visqueux ; il ne contient pas de gel, mais il contient de nombreuses bulles d'air. On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 64,6 %

Viscosité Brookfield (axe n° 5)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 25 | 32,5 | 46 | 60,5 |
| Facteur | 2000 | 1000 | 400 | 200 |
| mPa.s | 50000 | 32500 | 13400 | 12100 |

Le produit étalé sur une plaque de verre est transparent, mais contient de nombreuses bulles.

Alors que le latex de l'Exemple 1 est très bien utilisable dans les peintures, on voit facilement que les latex obtenus par le procédé antérieur de copolymérisation simultanée ne sont pas appropriés à des compositions de revêtement de surfaces.

## EXEMPLE 2

Dans le ballon en résine de l'Exemple 1, on introduit :

| | |
|---|---|
| Eau désionisée | 420 parties |
| "Triton X-405" | 40 parties |
| "Sipon Esy" | 20 parties |
| Polyvinylpyrrolidone | 5 parties |
| Acétate de sodium | 3,2 parties |
| Acétate de vinyle | 40 parties |
| Persulfate d'ammonium | 1,65 partie dans |
| Eau | 10 parties |

A 72°C, on commence à ajouter 320 parties d'acétate de vinyle, puis on continue entre 78 et 80°C en l'espace d'environ 65 minutes. Ensuite, on ajoute en l'espace d'environ 120 minutes un mélange de 360 parties d'acétate de vinyle et 150 parties d'acrylate de butyle. Quand tout le mélange de monomères a été ajouté, on introduit 0,2 partie

de persulfate d'ammonium et on maintient le mélange 30 minutes de plus à 80°C pour consommer les monomères restants. Une fois refroidi à la température ambiante, on trouve que le latex contient 64,8 % de solides et qu'il a une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 1) de 0,55 Pa.s à 2 tours/mn et de 0,28 Pa.s à 20 tours/mn.

## EXEMPLE 3

Dans le ballon en résine de l'Exemple 1, on met :

| | |
|---|---|
| Eau désionisée | 335 parties |
| "Triton X-405" | 50 parties |
| "Sipon Esy" | 22 parties |
| Polyvinylpyrrolidone | 5 parties |
| Acétate de sodium | 3,2 parties |
| Acétate de vinyle | 40 parties |

Après avoir ajouté, à 60°C, 1,65 partie de persulfate d'ammonium dans 10 parties d'eau, on ajoute 320 parties d'acétate de vinyle en l'espace de 75 minutes entre 78 et 80°C, puis une solution de 0,1 partie de persulfate d'ammonium dans 5 parties d'eau, puis un mélange de 360 parties d'acétate de vinyle et 150 parties d'acrylate de butyle en l'espace de 135 minutes.

Pour achever la polymérisation, on ajoute par intermittence pendant l'heure suivante 0,5 partie de persulfate d'ammonium. Le mélange de latex, refroidi à la température ambiante, contient 69,5 % de solides et a une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 2) de 1,2 Pa.s à 2 tours/mn et de 0,57 Pa.s à 20 tours/mn.

## EXEMPLE 4

On répète l'Exemple 2, si ce n'est que l'on inclut 8,7 parties d'acide acrylique dans la deuxième addition de monomères, c'est-à-dire de mélange d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle. Le latex contient 65,8 % de solides et a une viscosité Brookfield (RVF, axe n° 2) de 2,6 Pa.s à 2 tours/mn et de 0,9 Pa.s à 20 tours/mn.

EXEMPLE 5

Pour vérifier les qualités des latex à haute teneur en solides de l'invention, on prépare des peintures au latex normales en partant des latex de copolymère de l'Exemple 1 (partie A) et de l'Exemple 2 (partie B). En utilisant des procédés normaux de fabrication de peintures, on prépare une pâte de pigment, puis on la dilue avec du latex, de l'eau et de la solution d'épaississant pour arriver à des viscosités permettant l'application à la brosse. La viscosité de la partie A de la peinture est de 77 unités Krebs et celle de la partie B de la peinture est de 84 unités Krebs. On étale les deux peintures sur un diagramme de contraste Leneta en utilisant une racle de 152 µm. On examine les couches séchées et on les trouve très satisfaisantes, sans coagulation de latex ni agglomération de pigment. On considère que le pouvoir masquant est entièrement acceptable. On fait des applications à la brosse sur du carton comprimé, aussi bien en une seule couche qu'en deux couches, avec une nuit de séchage entre couches. On applique les deux peintures sans rencontrer aucune difficulté. On vérifie la viscosité au bout d'un mois pour déterminer le délai de stockage et on trouve qu'il est excellent. Celle de la peinture de partie A n'a augmenté que de 2 unités Krebs et celle de la peinture de partie B est restée inchangée.

EXEMPLE 6

Dans un ballon en résine comme celui de l'Exemple 1, on met :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 720 g |
| Acrylate de butyle | 150 g |
| Eau désionisée | 455 g |
| "Triton X-405" | 40 g |
| "Sipon Esy" | 20 g |
| Polyvinylpyrrolidone | 5 g |

| | |
|---|---|
| $NaO_2CCH_3$ | 3,2 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 165 + 0,1 + 0,2 g |

On dissout les surfactifs, la polyvinylpyrrolidone et le tampon dans de l'eau froide. On introduit la solution plus 40 g d'acétate de sodium dans le réacteur et on chauffe. A 60°C, on ajoute la première partie du catalyseur et, quand la température de réaction atteint 72°C, on commence à ajouter la première partie du monomère (320 g d'acétate de vinyle). Pendant cette addition (65 minutes), on maintient la température de polymérisation entre 76 et 78°C en refroidissant. Aussitôt que l'addition de la première partie est achevée, on commence à ajouter la deuxième partie (360 g d'acétate de vinyle mélangé à 150 g d'acrylate de butyle). La température de réaction s'abaisse et un léger chauffage est nécessaire pour la maintenir. L'addition est un peu plus lente pour empêcher l'accumulation, dans le réacteur, de monomère libre, qui pourrait former de la mousse. On ajoute du catalyseur lorsque l'addition a commencé et aussi lorsqu'elle est achevée. Quand l'addition de monomère est achevée (160 minutes), la température s'élève à 84°C. Le latex obtenu a une bonne apparence. Il reste très peu de grains sur le filtre après filtration du latex.

On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 64,8 %

Viscosité Brookfield (axe n° 1)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 11 | 185 | 35 | 56 |
| Facteur | 50 | 25 | 10 | 5 |
| mPa.s | 550 | 462 | 360 | 280 |

Une couche de latex étalée sur du verre a très bonne apparence ; le latex est un peu trouble, mais ne contient ni gel ni bulles.

## EXEMPLE 7

Dans un ballon en résine comme celui de l'Exemple 1,

on met :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 740 g |
| Acrylate de butyle | 157 g |
| Eau désionisée | 455 g |
| "Triton X-405" | 40 g |
| "Triton QS-9" | 12,5 g |
| Polyvinylpyrrolidone | 3,5 g |
| NaOH | 1,2 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 1,65 g |

On prépare la solution de polyvinylpyrrolidone et de surfactif et on ajuste le pH comme dans les exemples précédents. Le premier stade d'addition de monomère (55 minutes) s'effectue par portions de 40 et 320 g d'acétate de vinyle. Le deuxième stade d'addition (140 minutes) comporte un mélange de 380 g d'acétate de vinyle et 157 g d'acrylate de butyle. Bien que l'on augmente légèrement la deuxième addition de monomère pour compenser les pertes possibles, la teneur en solides indique que ce n'est pas nécessaire. Quand on commence le deuxième stade d'addition, la température de réaction s'abaisse de façon usuelle. A ce moment, on ajoute un supplément de 0,1 g de catalyseur mais sans grand résultat. On règle alors la température de réaction en agissant sur le débit de monomères et la température du bain. Au début du deuxième stade, la température s'abaisse à 75°C, mais, pendant la majeure partie, elle est de 78 à 80°C. A la fin de l'addition de monomère, on ajoute 0,2 g de $(NH_4)_2S_2O_8$. La température s'élève à 83°C. On n'observe pas de mousse. Le latex contient la quantité usuelle de grains, mais, une fois qu'on les a éliminés par filtration, le produit a une apparence acceptable. On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 65,7 %

Viscosité Brookfield (axe n° 2)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 8 | 12 | 20 | 29 |
| Facteur | 200 | 100 | 40 | 20 |
| mPa.s | 1600 | 1200 | 800 | 580 |

Une couche du latex étalée sur du verre donne un léger trouble, mais le latex a tout de même une bonne apparence générale.

## EXEMPLE 8

On prépare les compositions suivantes de peinture d'intérieur avec les latex de copolymère des Exemples 6 et 7 :

Pâte de pigment (dans un dissolveur Cowles)

| | |
|---|---|
| Eau | 516 g |
| Acétate CMP | 1 g |
| Ethylèneglycol | 96 g |
| Butylcarbitol | 68 g |
| $K_2CO_3$ | 4 g |
| "Tamol 850" | 8 g |
| Surfactif plastifiant | 12 g |
| "Natrosol 250 MR" | 600 g |
| $TiO_2$ | 600 g |
| Argile calcinée | 240 g |
| Kieselguhr | 1000 g |
| Total | 3145 g |

| Peinture | A | B |
|---|---|---|
| Pâte de pigment | 394 g | 394 g |
| Latex de l'Exemple 6 | 80,5 g | - |
| Latex de l'Exemple 7 | - | 80,5 g |
| Eau | 93 g | 95 g |
| "Natrosol 250 MR" à 15 % | 15 g | 13 g |
| Unités Klebs | 84 | 77 |

On étale des couches des peintures A et B sur des diagrammes de contraste Leneta en utilisant une racle de 152 µm. On applique les peintures par badigeonnage sur du carton comprimé, aussi bien en une seule couche qu'en deux couches, avec une nuit de séchage entre couches. On bouche la plaque de carton avec le latex dilué de l'Exemple 6 avant l'application de la peinture. Les couches d'étalement et de badigeonnage sont satisfaisantes. Il ne se produit pas de coagulation de latex ni d'agglomération de pigment, dans l'une ni dans l'autre peinture.

Viscosités : peinture A 84 unités Klebs
peinture B 79 unités Klebs

EXEMPLE 9

Dans un ballon en résine comme celui de l'Exemple 1, on met :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 735 g |
| Acrylate de butyle | 150 g |
| Eau désionisée | 360 g |
| "Triton X-405" | 50 g |
| "Sipon Esy" | 22 g |
| Polyvinylpyrrolidone | 5 g |
| $NaO_2CCH_3$ | 32 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 1,65 + 0,1 + 10,5 g |

On achève le premier stade d'addition de monomère (360 g d'acétate de vinyle en l'espace de 75 minutes) et lorsqu'il reste à ajouter environ 130 ml du mélange de monomères du deuxième stade d'addition (360 g d'acétate de vinyle mélangé à 150 g d'acrylate de butyle), on commence l'addition finale de catalyseur (0,5 g de sulfate d'ammonium dans 20 ml de $H_2O$). Le latex obtenu a une bonne apparence, tout en contenant la quantité usuelle de grains que l'on peut facilement éliminer par filtration ou par des moyens similaires. On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 69,3 - 0,5 %

Viscosité Brookfield (axe n° 2)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 6 | 9,5 | 17,5 | 28,5 |
| Facteur | 200 | 100 | 40 | 20 |
| mPa.s | 1200 | 950 | 700 | 570 |

Une couche du latex étalée sur du verre plusieurs jours après la préparation du produit donne un très bon revêtement exempt de gel et de bulles.

EXEMPLE 10

Dans un ballon en résine comme celui de l'Exemple 2, on met :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 720 g |
| Acrylate de butyle | 150 g |
| Acide acrylique | 8,7 g |
| Eau désionisée | 435 g |
| "Triton X-405" | 40 g |
| "Sipon Esy" | 20 g |
| Polyvinylpyrrolidone | 5 g |
| $NaO_2CCH_3$ | 3,2 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 1,65 + 0,2 g |

On commence la polymérisation comme dans l'Exemple 6, mais en ajoutant 360 g d'acétate de vinyle au premier stade (en l'espace de 65 minutes) et en ajoutant, au deuxième stade, 360 g d'acétate de vinyle mélangé à 150 g d'acrylate de butyle et 8,7 g d'acide acrylique (en l'espace de 160 minutes). Pendant le deuxième stade, on règle la vitesse d'addition et la température du bain de façon que la température de réaction soit toujours proche de la température du bain (78 à 80°C). On ne fait pas d'addition de catalyseur au début du deuxième stade d'addition. On commence l'addition finale de catalyseur environ 5 minutes après l'achèvement de l'addition et elle s'étend sur environ 15 minutes. Une fois l'addition de

monomères achevée, la température de réaction est pendant environ 40 minutes légèrement supérieure ou égale à la température du bain. Environ 15 minutes après que la température de réaction ait commencé à baisser, on refroidit le contenu du réacteur à la température ambiante. Le latex obtenu n'a pas d'odeur de monomère libre et il a une bonne apparence, presque exempte de grains. Le tamisage du monomère est très facile à réaliser.

On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 65,8 %

Viscosité Brookfield (axe n° 2)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 13 | 19 | 31 | 45 |
| Facteur | 200 | 100 | 40 | 20 |
| mPa.s | 2600 | 1900 | 1240 | 900 |

Des couches du latex étalées sur du verre donnent un revêtement exempt de gel et de bulles ayant une très bonne apparence générale.

EXEMPLE 11

Cet exemple concerne l'obtention d'un latex de viscosité élevée, la polymérisation étant conduite en deux stades successifs, mais avec polymérisation d'un mélange d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle à chaque stade d'addition de monomère. Dans un ballon en résine comme celui de l'Exemple 1, on met :

| | |
|---|---|
| Acétate de vinyle | 700 g |
| Acrylate de butyle | 150 g |
| "Monomer X-980" | 26 g |
| Acide acrylique | 8,7 g |
| Eau désionisée | 450 g |
| "Emersal 6400" | 20 g |
| "Trycol PO-407" | 40 g |
| Polyvinylpyrrolidone | 2 g |
| $NaO_2CCH_3$ | 4 g |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 16 g |

Pour faciliter la dissolution de l'"Emersal 6400", on ajoute un peu d'eau au surfactif, puis on chauffe.

On prépare comme suit les mélanges de monomères :

| | Stade initial | 1er stade, g | 2ème stade, g |
|---|---|---|---|
| Acétate de vinyle | 40 | 310 | 350 |
| Acrylate de butyle | 0 | 65 | 85 |
| "Monomer X-980" | 0 | 13 | 13 |
| Acide acrylique | 0 | 4,35 | 4,35 |

Le premier stade d'addition de monomère s'effectue en 80 minutes et on effectue un deuxième stade d'addition de monomère en 85 minutes. On n'ajoute pas de catalyseur supplémentaire à l'achèvement des additions de monomères. Le latex obtenu, qui contient la petite quantité de grains habituelle, a une bonne apparence et présente seulement une trace de dilatance.

On observe que le latex a les propriétés suivantes :

Solides : 65,2 %

Viscosité Brookfield (axe n° 3)

| Tours/mn | 2 | 4 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| Lecture | 16,5 | 21 | 30 | 39 |
| Facteur | 500 | 250 | 100 | 50 |
| mPa.s | 8250 | 5250 | 3000 | 1950 |

Une couche de ce latex étalée sur du verre a bonne apparence, avec seulement un léger trouble.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation de latex de copolymère de basse viscosité à haute teneur en solides en partant d'au moins un ester de vinyle monomère représentant environ 50 à 95 % du total des monomères introduits et d'au moins un monomère choisi parmi les esters acrylates ou méthacrylates et représentant le reste des monomères introduits, caractérisé par le fait qu'en un premier stade, on polymérise une part notable de l'ester de vinyle total et 0 à 50 % environ du poids total d'ester acrylate et/ou méthacrylate dans un milieu d'émulsion aqueuse contenant un catalyseur de polymérisation et qu'ensuite, en un deuxième stade, on polymérise le reste de l'ester de vinyle et le reste de l'ester acrylate et/ou méthacrylate, dans le milieu de réaction contenant un supplément de catalyseur, si nécessaire, la polymérisation se poursuivant pratiquement jusqu'à l'achèvement.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on polymérise au premier stade au moins 10 % du poids total d'ester de vinyle.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on polymérise au premier stade au moins 25 % du poids total d'ester de vinyle.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'ester de vinyle est l'acétate de vinyle.

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'ester acrylate est l'acrylate de butyle.

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on polymérise au total environ 65 à 85 % en poids d'ester de vinyle avec, au total, environ 35 à 15 % en poids d'ester acrylate et/ou méthacrylate.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on ajoute initialement au

milieu de réaction moins de 60 % environ du poids total d'ester de vinyle présent et que l'on ajoute le reste successivement, avec l'ester acrylate et/ou méthacrylate.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on inclut un surfactif constitué d'au moins un surfactif non ionique ou anionique.

9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le milieu de réaction contient en outre un colloïde protecteur.

10.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le milieu de réaction contient en outre un tampon alcalin.

11.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on ajoute par portions au deuxième stade le reste de l'ester de vinyle total en même temps que le reste de l'ester acrylate et/ou méthacrylate, le rapport de l'ester de vinyle à l'ester acrylate et/ou méthacrylate dans la première portion ajoutée étant supérieur à environ 4,5, jusqu'à ce qu'on ait ajouté environ 40 à 60 % du total des monomères, et qu'ensuite, dans une deuxième portion d'addition, le rapport de l'ester de vinyle à l'acrylate et/ou au méthacrylate est inférieur à environ 4,5, jusqu'à ce que l'on ajoute dans le réacteur le reste des monomères.

12.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on ajoute, au début de la polymérisation ou pendant celle-ci, un ou plusieurs monomères éthyléniques copolymérisables avec les deux sortes de monomères mentionnés et représentant au maximum 5 % du poids total de monomères.

13.- Latex préparé par le procédé selon l'une des revendications 1 à 12.