

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 21524

(54) Procédé de polymérisation du chlorure de vinyle en microsuspensionensemencée activée et polymères obtenus.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 F 14/06, 2/18.

(22) Date de dépôt..... 28 août 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

(71) Déposant : RHONÉ-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Arnal, Nicolas Fischer et Jean-Bernard Pompon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michelle Lepère, Rhône-Poulenc, Service brevets chimie et polymères,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PERFECTIONNEMENT AU PROCEDE DE POLYMERISATION DU
CHLORURE DE VINYLE EN MICROSUSPENSION ENSEMENCEE

5 L'invention a pour objet un perfectionnement au procédé de
préparation d'homo- et co-polymères du chlorure de vinyle par poly-
mérisation en microsuspension ensemencée.

10 Il est connu par le brevet français 1.485.547 et le certificat
d'addition 91706 que la polymérisation en microsuspension du chlo-
rure de vinyle en présence d'un produit d'ensemencement contenant
la totalité de l'initiateur nécessaire à la polymérisation présente
les avantages, par rapport à la polymérisation en microsuspension
simple, d'une consommation minime d'initiateur, d'une réaction plus
régulière, d'un encroûtement de la zone de réaction plus faible et
d'une concentration en polymère du latex formé plus élevée.

15 Il est également connu par le brevet français 75.13582 (publié
sous le n° 2.309569) et le certificat d'addition 76.08025 (publié
sous le n° 2.344579) que la mise en oeuvre, dans la polymérisation
en microsuspension du chlorure de vinyle, d'au moins deux produits
d'ensemencement de tailles de particules différentes, dont au moins
20 un desdits produits contient la totalité de l'initiateur nécessaire
à la polymérisation, permet d'augmenter encore la concentration
en polymère du latex formé, de diminuer sa viscosité, d'améliorer
la granulométrie des particules et d'obtenir des produits possédant
des propriétés qui les rendent particulièrement aptes à la prépara-
25 tion de plastisols.

Par ailleurs, on sait, par le brevet français 73.20882 (publié
sous le n° 2.234321), que l'on peut diminuer la quantité d'initiateur
mis en oeuvre, augmenter la vitesse de polymérisation et réduire
la formation de croûtes dans la zone de réaction, en activant
30 l'initiateur, tout au long de la polymérisation, par un complexe
métallique organosoluble préparé préalablement, ou formé in situ
par réaction entre un sel métallique hydrosoluble et un agent com-
plexant.

35 Bien que les techniques décrites précédemment permettent la
fabrication de polymères du chlorure de vinyle par polymérisation
en microsuspension ensemencée à l'échelle industrielle, il est
indispensable d'essayer d'apporter des améliorations :

- soit au processus de réaction pour accroître la rentabilité

en diminuant le temps de polymérisation et la quantité de croûtes formées, ou diminuer les risques de pollution par le monomère en ayant des taux de transformation plus élevés ;

5 - soit aux produits à obtenir, par exemple en diminuant les quantités de sels métalliques hydrosolubles, dont les résidus peuvent dégrader les propriétés de stabilité thermique et aux rayons ultraviolets du polymère de chlorure de vinyle.

10 Le perfectionnement objet de l'invention permet d'obtenir ces améliorations.

15 Il consiste à effectuer la polymérisation en microsuspension du chlorure de vinyle ou d'un mélange de chlorure de vinyle et d'au moins un monomère copolymérisable en présence d'un ou plusieurs produits d'ensemencement sous forme de dispersions de particules
20 de polymères vinyliques préparés préalablement, dont les tailles de particules sont différentes entre elles et dont au moins un est obtenu par polymérisation en microsuspension et renferme la totalité de l'initiateur organosoluble nécessaire à la polymérisation, ledit initiateur étant tout au long de la polymérisation activé par un
25 complexe métallique organosoluble préparé préalablement ou formé in situ par réaction entre un sel métallique hydrosoluble et un agent complexant et est caractérisé en ce que de l'acide nitrique est associé au complexe métallique organosoluble.

30 Dans les mélanges de monomères, le chlorure de vinyle représente au moins 50 % en poids. Les monomères copolymérisables sont ceux employés généralement dans les techniques classiques de copolymérisation du chlorure de vinyle. Ce sont notamment les esters vinyliques des acides mono-et poly-carboxyliques, tels que acétate, propionate, benzoate de vinyle ; les acides insaturés mono- et
35 poly-carboxyliques, tels que acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, ainsi que leurs esters aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, leurs amides, leurs nitriles ; les halogénures de vinyle, de vinylidène ; les alkylvinyléthers ; les oléfines.

40 Les polymères vinyliques, constituants des produits d'ensemencement, sont représentés par le polychlorure de vinyle, les copolymères du chlorure de vinyle et des monomères copolymérisables définis ci-dessus, les homopolymères desdits monomères, ainsi que les copolymères de ces monomères entre eux. Les polymères des

différents produits d'ensemencement d'une même opération peuvent être identiques ou différents.

Le produit d'ensemencement qui renferme l'initiateur (appelé
5 ci-après premier produit d'ensemencement) est préparé selon les techniques classiques de polymérisation en microsuspension, c'est-à-dire polymérisation en présence d'initiateurs organosolubles d'au moins un monomère dispersé par des moyens mécaniques énergiques (homogénéisé) dans un milieu aqueux contenant un émulsifiant en
10 tant que stabilisant. Il se présente sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymère dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 1,5 μm et de préférence entre 0,2 et 1 μm .

Les initiateurs organosolubles nécessaires à la polymérisation et inclus dans les particules de polymère sont généralement des
15 peroxydes organiques, tels que les peroxydes de diacyle, parmi lesquels on peut citer les peroxydes de lauroyle, de décanoyle, de caproyle, le diéthylperacétate de tertibutyle, le percarbonate de diéthylhexyle, le peroxyde de diacétyl.

Le choix de l'initiateur dépend de sa vitesse de décomposition
20 à la température de réaction adoptée. Plusieurs initiateurs organosolubles peuvent être utilisés ; dans ce cas, ils sont de préférence choisis de réactivité différente.

Les initiateurs organosolubles inclus dans les particules de polymère d'ensemencement représentent 0,05 à 5 % en poids dudit
25 polymère.

Le ou les autres produits d'ensemencement éventuels se présentent sous forme de dispersions de particules de polymère vinylique qui peuvent renfermer ou non un initiateur et dont les diamètres moyens, différents entre eux et différents de celui du premier produit d'ensemencement, sont compris entre 0,02 et 1,5 μm , et
30 de préférence entre 0,02 et 0,8 μm . Ces dispersions de particules peuvent être obtenues par les techniques classiques de polymérisation en microsuspension ou en émulsion.

Dans la polymérisation, selon l'invention, la quantité du
35 ou des produits d'ensemencement à mettre en oeuvre doit être telle que la quantité de polymère qu'il ou ils contiennent représente 1 à 50 % en poids par rapport à la somme chlorure de vinyle avec ou sans comonomères à polymériser + polymère(s) d'ensemencement.

Dans le cas où sont mis en oeuvre deux ou plus de deux

polymères d'ensemencement, la proportion du premier par rapport à l'autre ou aux autres, qui est fonction de la composition du polymère à obtenir est comprise entre 95/5 et 5/95. En outre, les proportions des produits d'ensemencement les uns par rapport aux autres et la quantité totale des produits d'ensemencement sont choisies de telle façon que la quantité d'initiateur organosoluble inclus dans les particules de polymère soit suffisante pour effectuer la polymérisation ou la copolymérisation sans addition complémentaire d'initiateur.

La quantité d'eau nécessaire à la polymérisation doit être telle que la concentration initiale en polymère(s) du ou des produits d'ensemencement plus le chlorure de vinyle avec ou sans autre monomère copolymérisable, compte-tenu de la teneur en eau du ou des produits d'ensemencement, soit comprise entre 20 et 80 % et de préférence entre 45 et 75 % en poids par rapport au mélange réactionnel.

Le ou les produits d'ensemencement en microsuspension présent(s) dans le milieu de polymérisation est ou sont suffisant(s) pour assurer la dispersion du monomère sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une nouvelle homogénéisation du milieu.

Afin d'améliorer la stabilité de la microsuspension, il peut être avantageux d'ajouter avant et/ou en cours de polymérisation par fractions successives ou en continu, au moins un émulsifiant anionique éventuellement associé à au moins un émulsifiant non ionique. Les émulsifiants anioniques sont de préférence représentés par les savons d'acides gras ; les alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfonates, vinylsulfonates, allylsulfonates, alkylsulfosuccinates, et alkylphosphates de métaux alcalins. Les émulsifiants non ioniques sont de préférence représentés par les polycondensats d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur divers composés organiques hydroxylés.

Les quantités d'émulsifiant peuvent représenter jusqu'à 3 % en poids du chlorure de vinyle ou du mélange chlorure de vinyle-monomère copolymérisable. Ce sont les quantités généralement employées pour obtenir un effet utile dans la réaction. Toutefois, on ne sort pas du domaine de la présente invention, en employant des quantités en dehors des limites précisées ci-dessus, les émuls-

sifiants n'ayant qu'un rôle de stabilisant de la microsuspension et étant sans action sur la granulométrie des particules.

Le milieu réactionnel est chauffé sous pression autogène
5 à la température de polymérisation déterminée par les propriétés du polymère du chlorure de vinyle, fonction des masses moléculaires, que l'on désire obtenir. Cette température est généralement comprise entre 10 et 85°C et de préférence entre 30 et 70°C.

Afin d'accélérer la vitesse de polymérisation, l'initiateur
10 inclus dans les particules du ou des produits d'ensemencement est activé tout au long de la polymérisation par un complexe métallique organosoluble formé préalablement ou in situ par réaction entre un sel métallique hydrosoluble et un agent complexant.

Le sel métallique est mis en oeuvre en quantité telle que
15 le rapport molaire sel métallique/initiateur est compris entre 0,05 et 8. Le métal est représenté plus particulièrement par le fer, le cuivre, le cobalt, le nickel, le zinc, l'étain, le titane, le vanadium, le manganèse, le chrome, l'argent et est mis en oeuvre sous forme de sels hydrosolubles, tels que sulfates, chlorures, nitrates,
20 acétates.

Les agents complexants à mettre en oeuvre sont des composés capables de faire passer le métal de sa forme hydrosoluble à une forme soluble dans le chlorure de vinyle, qui n'ont aucune action inhibitrice sur la polymérisation et sur l'activation de l'initiateur par le métal. Des composés répondant à ces conditions peuvent
25 être représentés par des acides monocarboxyliques peu solubles dans l'eau, tels que les acides perfluorobutyrique, α -bromolaurique, sulfosalicylique, naphénique, octoïque; des acides polycarboxyliques, tels que les acides succinique, tartrique, maléique, dihydroxymaléique, et anhydrides correspondants; des acides alkyl-
30 phosphoriques, tels que l'acide di-(2-éthyl-) hexylphosphorique; des lactones, telles que l'acide ascorbique et ses esters, la butyrolactone; des cétones ayant en position α ou β des groupements activant la fonction carbonyle, telles que l'acétylacétone, la dihydroxy-1,3 acétone, la benzoïne; des carbazones, telles que
35 la diphénylthiocarbazone.

Les quantités d'agent complexant à mettre en oeuvre sont fonction de la température de polymérisation, de la capacité de refroidissement.

6.

dissement du réacteur et de la pureté des réactifs. Elles sont telles que le rapport molaire agent complexant/sel métallique est compris entre 0,5 et 4,5.

5 Les sels métalliques peuvent être introduits dans le milieu réactionnel avant la polymérisation, ou bien au cours de polymérisation par fractions successives ou en continu, soit seul en solution aqueuse, soit en mélange avec une solution d'émulsifiant lorsqu'elle est ajoutée en cours de polymérisation, soit encore
10 en solution aqueuse avec l'agent complexant pour donner le complexe avant introduction.

L'agent complexant est introduit en continu, soit seul, soit avec une solution d'émulsifiant, soit avec le sel métallique.

15 Afin d'obtenir une meilleure utilisation du système activateur, on lui ajoute de l'acide nitrique dans des quantités telles que le rapport molaire acide nitrique/sel métallique est compris entre 0,1 et 5 et de préférence entre 0,2 et 3.

Cet acide nitrique est introduit dans le milieu réactionnel en solution aqueuse, soit seul, soit avec le sel métallique, soit
20 avec l'agent complexant, soit encore avec le complexe.

L'activation de l'initiateur par le complexe peut être interrompue à tout moment par arrêt de l'introduction de l'agent complexant ou du complexe et/ou en faisant repasser l'ion métallique de sa forme organosoluble à sa forme hydrosoluble ; ceci est
25 facilement obtenu en ajoutant au milieu réactionnel un agent séquestrant choisi parmi les sels alcalins des acides de la famille de l'acide éthylène diamine tétracétique représentée par, outre l'acide éthylène diamine tétracétique, les acides nitrilotriacétique, diéthylène triamine pentacétique, N(2-hydroxyéthyl)
30 éthylène diamine triacétique. L'agent séquestrant est mis en oeuvre dans des proportions allant jusqu'à la stoechiométrie molaire par rapport au sel métallique.

La présente invention a également pour objet les polymères et copolymères du chlorure de vinyle, préparés par le procédé
35 décrit ci-dessus, après séparation desdits polymères et copolymères du milieu de polymérisation par tous procédés connus, tels que filtration, coagulation-essorage, écaillage, décantation centrifuge, atomisation.

Les polymères et copolymères sont applicables à la fabrication de feuilles, films, fils, corps creux, matériaux cellulaires, articles moulés par calandrage, extrusion, extrusion-soufflage, injection, moulage ; ainsi qu'à l'obtention de revêtements enduits, matériaux cellulaires, articles moulés par toutes techniques connues d'utilisation des plastisols : enduction, moulage par rotation, trempage.

On donne ci-après à titre indicatif et non limitatif des exemples de réalisation de l'invention.

Exemple 1

Dans un autoclave de 25 litres, sont introduits :

- 5.000 g d'eau ;
- 1.170 g d'un produit d'ensemencement préparé par polymérisation en microsuspension, ayant une concentration de 34,2 % en poids, soit 400 g de polychlorure de vinyle renfermant 7,5 g de peroxyde de lauroyle et dont le diamètre moyen des particules est de 0,494 μm ;
- 482 g d'un produit d'ensemencement préparé par polymérisation en émulsion, ayant une concentration de 41,5 % en poids, soit 200 g de polychlorure de vinyle ne contenant pas d'initiateur et dont le diamètre moyen des particules est de 0,112 μm ;
- 354 g d'une solution aqueuse de dodécylbenzène sulfonate de sodium à 19,8 % en poids ;
- 0,3 g de sulfate de cuivre ;
- 10.000 g de chlorure de vinyle.

On chauffe alors le mélange réactionnel à 52°C sous pression autogène et maintient cette température pendant toute la durée de la réaction.

Dès que le milieu est à 52°C, on commence l'introduction d'une solution aqueuse contenant 0,4 g/l d'acide ascorbique et 0,16 g/l d'acide nitrique ($d = 1,38$), à raison de 0,12 l/h de solution pendant 3 heures, puis 0,08 l/h pendant 3 heures et enfin de 0,04 l/h jusqu'à la fin de la réaction.

Lorsque la pression dans l'autoclave a baissé de 2 bars, c'est-à-dire après 10 h 30, on arrête l'introduction de la solution d'acides et dégaze le monomère qui n'a pas réagi.

On obtient 17.000 g d'une dispersion de polymère dont la concentration en polymère est de 57 % en poids, soit un taux de

transformation réel de 91 % par rapport au chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Le poids de croûtes dans l'autoclave est de 122 g, soit 1,22 % en poids du chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Le polymère obtenu est formé de deux populations de particules ayant respectivement des diamètres moyens de 1,12 μm et 0,2 μm .

A titre comparatif, on répète l'exemple 1, mais sans acide nitrique.

Le temps de polymérisation est de 10 h 40.

On obtient 16.500 g d'une dispersion de polymère dont la concentration en polymère est de 55,7 % en poids, soit un taux de transformation réel de 86 % en poids par rapport au chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Le poids de croûtes est de 175 g, soit 1,75 % en poids du chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Les diamètres moyens des deux populations de particules sont respectivement de 1,12 μm et 0,195 μm .

On constate que la présence d'acide nitrique permet d'obtenir un taux de transformation supérieur et une quantité de croûtes moindre.

Exemple 2

On opère comme dans l'exemple 1, mais avec 0,150 g de sulfate de cuivre au lieu de 0,3 g.

Les résultats et ceux de l'essai comparatif sont les suivants :

		<u>Exemple 2</u>	<u>Essai comparatif</u>
Temps de polymérisation	h	11,40	12
Taux de transformation	% en poids	90,5	87
Taux de croûtes	% en poids	1,62	2,20
Taille particules 1	μm	1,14	1,13
Taille particules 2	μm	0,20	0,19

On peut remarquer l'influence de l'acide nitrique sur les résultats obtenus.

Exemple 3

Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 2, sauf que le sulfate de cuivre n'est pas dans le réacteur, mais dans la même solution aqueuse que l'acide ascorbique et l'acide nitrique,

à raison de 0,25 g/l.

Le temps de polymérisation est de 10 heures.

On obtient 17.200 g d'une dispersion de polymère dont la
 5 concentration en polymère est de 57,8 % en poids, soit un taux
 de transformation réel de 93,5 % en poids par rapport au chlorure
 de vinyle mis en oeuvre.

Le taux de croûtes dans le réacteur est de 0,33 % en poids
 du chlorure de vinyle mis en oeuvre.

10 Le polymère est formé de deux populations de particules
 ayant respectivement des diamètres de 1,12 μm et 0,194 μm .

Le même essai effectué sans acide nitrique donne :

- un temps de polymérisation de 10 h 50 ;
- un taux de transformation de 86,6 % en poids ;
- 15 - un taux de croûtes de 1,25 % en poids du chlorure de vinyle ;
- des diamètres de particules de 1,11 μm et 0,191 μm .

Exemples 4 à 9

L'exemple 3 est répété en remplaçant soit le sulfate de
 cuivre par un autre sel métallique en même quantité, soit l'acide
 20 ascorbique par un autre agent complexant en même quantité, avec les
 essais comparatifs correspondants.

Les conditions opératoires et les résultats, ainsi que ceux
 de l'exemple 3 sont reportés dans le tableau I.

Exemple 10

- 25 Dans un autoclave de 25 litres, sont introduits :
- 6.400 g d'eau
 - 1.386 g d'un produit d'ensemencement préparé par polyméri-
 sation en microsuspension, ayant une concentration de 32,5 % en
 poids, soit 450 g de polychlorure de vinyle renfermant 7,70 g de
 30 peroxyde de lauroyle et dont le diamètre moyen des particules est
 de 0,521 μm ;
 - 9.000 g de chlorure de vinyle.

Le mélange réactionnel est alors chauffé à 52°C sous pression
 autogène et maintenu à cette température pendant toute la durée de
 35 la réaction.

Dès que le milieu réactionnel est à 52°C, on commence l'in-
 troduction simultanée de :

- une solution aqueuse contenant 58 g/l de dodécylbenzènesul-
 fonate de sodium, à raison de 0,135 l/h pendant 8 heures ;

TABLEAU I

Ex	Sel métallique	Agent complexant		Temps de Polymérisation h	Taux de transformation % en poids	croûtes % en poids	Taille des particules μm	
							1	2
3	Sulfate de cuivre	Acide ascorbique	ex. essai	10 10,50	92 86,6	0,33 1,25	1,12 1,11	0,194 0,191
4	Nitrate de cobalt	Acide ascorbique	ex. essai	11,50 12	92 90	0,77 1,35	1,06 1,03	0,20 0,195
5	Nitrate de cuivre	Acide ascorbique	ex. essai	10,50 11,20	91 89	1,05 1,42	1,10 1,08	0,188 0,185
6	Sulfate de cuivre	Acide citrique	ex. essai	17,55 20	86 76,5	0,3 1,27	1,10 1,08	0,184 0,184
7	Sulfate de cuivre	Acide tartrique	ex. essai	18,30 20	89 88	2,20 3,25	1,13 1,12	0,187 0,187
8	Sulfate de cuivre	Acide naphthénique	ex. essai	20,10 20,30	92,5 91	0,25 0,45	1,12 1,11	0,182 0,182
9	Sulfate de cuivre	Acide sulfosalicylique	ex. essai	19,45 20	89 87	2,51 3	1,20 1,18	0,186 0,186

- une solution aqueuse contenant 0,25 g/l de sulfate de cuivre, 0,4 g/l d'acide ascorbique et 0,16 g/l d'acide nitrique ($d = 1,38$), à raison de 0,09 l/h.

- 5 Lorsque la pression dans l'autoclave a baissé de 2 bars, l'introduction de la solution de complexe et d'acide nitrique est arrêtée et le monomère qui n'a pas réagi est dégazé.

A titre comparatif, le même essai est répété sans acide nitrique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

		Exemple 10	Essai comparatif
10	Temps de polymérisation h	10,50	15
	Poids de dispersion g	18.400	17.830
	Concentration en polymère % en poids	45,4	44,5
	Taux de transformation % en poids	88	83
	Taux de croûtes % en poids	1,92	2,35
15	Taille particules μm	1,11	1,11

Exemple 11

Dans un autoclave de 25 litres, sont introduits :

- 4.000 g d'eau ;
- 1.170 g d'un produit d'ensemencement préparé par polymérisation en microsuspension, ayant une concentration de 34,2% en poids, soit 400g de polychlorure de vinyle renfermant 7,5g de peroxyde de lauroyle et dont le diamètre moyen des particules est de 0,494 μm ;
- 482g d'un produit d'ensemencement préparé par polymérisation en émulsion, ayant une concentration de 41,5% en poids, soit 200 g de polychlorure de vinyle ne contenant pas d'initiateur et dont le diamètre moyen des particules est de 0,112 μm ;
- 10.000 g de chlorure de vinyle.

Le mélange réactionnel est alors chauffé à 52°C sous pression autogène et maintenu à cette température pendant toute la durée de la réaction.

Dès que le milieu réactionnel est à 52°C, on commence l'introduction simultanée de :

- une solution aqueuse contenant 58 g/l de dodécylbenzènesulfonate de sodium, à raison de 0,15 l/h pendant 8 h ;
- une solution aqueuse contenant 0,25 g/l de sulfate de cuivre, 0,4 g/l d'acide ascorbique et 0,16 g/l d'acide nitrique, à raison de 0,10 l/h, pendant 10 h 30.

Lorsque la pression dans l'autoclave a baissé de 2 bars, l'introduc-

tion de la solution de complexe ¹² et d'acide nitrique est arrêtée et le monomère qui n'a pas réagi est dégazé.

A titre comparatif :

5 - le même essai est répété sans acide nitrique, (essai comparatif A)

10 - un essai est effectué sans acide nitrique, mais avec des quantités de système activateur telles que les produits obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux de l'exemple 11 (essai comparatif B).

Les conditions opératoires et résultats obtenus sont indiqués ci-après :

		<u>Ex. 11</u>	<u>Essai comparatif</u> <u>A</u>	<u>Essai comparatif</u> <u>B</u>
15	Système activateur			
	. sulfate de cuivre g/l	0,25	0,25	0,5
	. acide ascorbique g/l	0,4	0,4	0,8
	. acide nitrique g/l	0,16	0	0
	Temps de polymérisation h	10,40	12	10,50
20	Poids de dispersion g	17.000	16.470	16.820
	Concentration en polymère % en poids	56,9	56,3	57,2
	Taux de transformation % en poids	90,5	86,5	90,2
	Taux de croûtes % en poids	1,2	2,34	1,5
	Taille particules 1 μ m	1,10	1,08	1,10
25	Taille particules 2 μ m	0,195	0,194	0,195

On constate que, pour obtenir le même résultat avec un système activateur sulfate de cuivre-acide ascorbique, l'addition d'acide nitrique permet de diminuer de moitié les quantités de sulfate de cuivre et d'acide ascorbique ; évitant ainsi la dégradation de la stabilité thermique du polychlorure de vinyle obtenu.

Exemple 12

On opère comme dans l'exemple 11, mais le sulfate de cuivre est en solution dans la solution d'émulsifiant à raison de 0,22 g/l et non avec l'acide ascorbique et l'acide nitrique .

35 A titre comparatif, le même essai est répété sans acide nitrique.

On obtient les résultats suivants :

		<u>Exemple 12</u>	<u>Essai comparatif</u>
	Temps de polymérisation h	11	11,25
	Poids de dispersion g	16.800	16.400
5	Concentration en polymère % en poids	55,5	56,6
	Taux de transformation % en poids	87,25	86,5
	Taux de croûtes % en poids	1,4	1,78
	Taille particules 1 μm	1,11	1,10
	Taille particules 2 μm	0,180	1,180

10 Exemple 13

On opère comme dans l'exemple 11, mais l'acide ascorbique est dans la solution d'émulsifiant à raison de 0,35 g/l et non avec le sulfate de cuivre et l'acide nitrique.

Les résultats sont les suivants :

		<u>Exemple 13</u>	<u>Essai Comparatif</u>
15	Temps de polymérisation h	10,30	10,40
	Poids de dispersion g	17.400	16.900
	Concentration en polymère % en poids	56,9	57
	Taux de transformation % en poids	93	90,5
20	Taux de croûtes % en poids	0,55	1,3
	Taille particules 1 μm	1,12	1,11
	Taille particules 2 μm	0,182	0,180

Exemple 14

On opère comme dans l'exemple 3 en remplaçant les 10.000 g de chlorure de vinyle par 9.550 g de chlorure de vinyle et 450 g d'acétate de vinyle.

Les résultats sont les suivants :

		<u>Exemple 14</u>	<u>Essai comparatif</u>
	Temps de polymérisation h	10,55	11,25
30	Poids de dispersion g	17.100	16.700
	Concentration en polymère % en poids	57	55,9
	Taux de transformation % en poids	91,5	87
	Taux de croûtes % en poids	1,17	1,38
	Taille particules 1 μm	1,14	1,13
35	Taille particules 2 μm	0,198	0,189

Exemple 15

Dans un autoclave de 800 litres sont introduits :

- 265 kg d'eau désionisée ;
- 68,5 kg d'un produit d'ensemencement préparé par polymé-

risation en microsuspension, ayant une concentration de 36,8 % en poids, soit 25,2 kg de polychlorure de vinyle renfermant 0,3 kg de peroxyde de lauroyle et dont le diamètre moyen des particules est de 0,55 μm ;

- 29,7 kg d'un produit d'ensemencement préparé par polymérisation en émulsion, ayant une concentration de 40,5 % en poids, soit 12 kg de polychlorure de vinyle ne contenant pas d'initiateur et dont le diamètre moyen des particules est de 0,13 μm ;

- 17,3 kg d'une solution aqueuse de dodécylbenzènesulfonate de sodium à 20,3 % en poids ;

- 500 kg de chlorure de vinyle.

Le mélange réactionnel obtenu est alors chauffé à 52°C sous pression autogène et maintenu à cette température pendant toute la durée de la réaction.

Dès que le milieu est à 52°C, on commence l'introduction d'une solution aqueuse contenant 0,65 g/l de sulfate de cuivre, 1g/l d'acide ascorbique et 0,83 g/l d'acide nitrique, à raison de 2 l/h pendant 4 heures, puis 1,4 l/h pendant 3 heures et enfin de 0,7 l/h jusqu'à la fin de la réaction.

Lorsque la pression dans l'autoclave a baissé de 3 bars, l'introduction de la solution de complexe et d'acide nitrique est arrêtée et le monomère qui n'a pas réagi est dégazé.

A titre comparatif, on répète l'exemple 15, mais sans acide nitrique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

		<u>Exemple 15</u>	<u>Essai comparatif</u>
Temps de polymérisation	h	12	14,10
Poids de dispersion	kg	879,5	852,7
Concentration en polymère	% en poids	60,1	59,9
Taux de transformation	% en poids	98	94,7
Taux de croûtes	% en poids	0,3	0,62
Taille particules 1	μm	1,15	1,15
Taille particules 2	μm	0,2	0,195

REVENDECATIONS

1) Procédé de préparation d'homo- et α -polymères du chlorure de vinyle par polymérisation en microsuspension ensemencée, qui consiste à effectuer la polymérisation en microsuspension du chlorure de vinyle ou d'un mélange de chlorure de vinyle et d'au moins un monomère copolymérisable en présence d'un ou plusieurs produits d'ensemencement sous forme de dispersions de particules de polymères vinyliques préparés préalablement, dont les tailles de particules sont différentes entre elles et dont au moins un est obtenu par polymérisation en microsuspension et renferme la totalité de l'initiateur organosoluble nécessaire à la polymérisation, ledit initiateur étant tout au long de la polymérisation activé par un complexe métallique organosoluble préparé préalablement ou formé in situ par réaction entre un sel métallique hydrosoluble et un agent complexant et est caractérisé en ce que l'acide nitrique est associé au complexe métallique organosoluble.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur organosoluble inclus dans les particules de polymère semence représente 0,05 à 5 % en poids du polymère.

3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du ou des produits d'ensemencement à mettre en oeuvre est telle que la quantité de polymère qu'il ou qu'ils contiennent représente 1 à 50 % en poids de la somme chlorure de vinyle ou mélange chlorure de vinyle-monomère copolymérisable à polymériser + polymère(s) d'ensemencement.

4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire sel métallique/initiateur est compris entre 0,05 et 8.

5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire agent complexant/sel métallique est compris entre 0,5 et 4,5.

6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire acide nitrique/sel métallique est compris entre 0,1 et 5.

7) Polymères et copolymères du chlorure de vinyle obtenus selon le procédé de la revendication 1.