

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 953 845

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

09 59029

51 Int Cl⁸ : C 08 F 2/04 (2006.01), C 08 F 14/00, 14/06, B 01 J 19/24, B 29 B 9/10, B 29 C 47/46

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 16.12.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.06.11 Bulletin 11/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme — BE.

72 Inventeur(s) : DE FRANCISCO MANUEL et CLAEYS IVAN.

73 Titulaire(s) : SOLVAY SA Société anonyme.

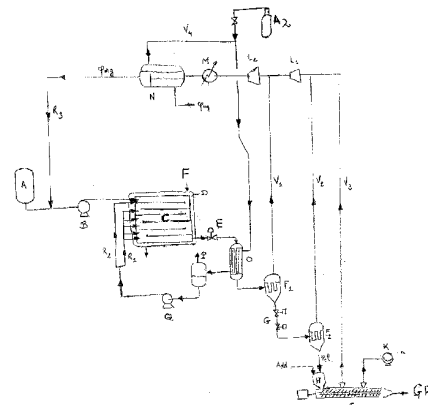
74 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

54 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN POLYMERE HALOGENE ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE.

57 Procédé continu de préparation d'un polymère halogéné comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère halogéné dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique (CO₂ L/SC), dans au moins un réacteur sous pression, ledit procédé comprenant au moins :

- (1) une détente de la suspension issue du réacteur;
- (2) une séparation de la suspension détendue issue du réacteur en un premier flux, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné et en un second flux, liquide, gazeux ou supercritique, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère; et la récupération de ce premier et de ce second flux;
- (3) un réchauffage optionnel, appliqué à la suspension détendue, avant ou après sa séparation en premier et second flux, avec récupération optionnelle des frigories générées par la détente;
- (4) une recompression du second flux et son refroidissement optionnel, afin de le recycler à l'alimentation du réacteur, avec un appoint de monomère frais et, éventuellement, de CO₂;
- une étape finale (5) de dégazage du polymère halogéné, combinée avec une technique continue de mise en forme du polymère en granulés.

Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.



FR 2 953 845 - A1



Procédé de préparation d'un polymère halogéné et dispositif pour sa mise en oeuvre

La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères halogénés et un dispositif pour sa mise en oeuvre.

Il est connu de préparer des polymères halogénés dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone supercritique (voir par exemple :
5 « Polymerization of vinyl chloride in supercritical carbon dioxide », Ge Li et coll., Polymer Preprints 2001, 42(2), page 817).

Le document US 6258910 B1 décrit notamment la polymérisation du chlorure de vinyle dans le dioxyde de carbone supercritique.

10 Dans les procédés connus, on met généralement en oeuvre des pressions de travail élevées, pour assurer simultanément la température et la densité nécessaires aux réactions de polymérisation et on pratique un taux de solides modéré garantissant l'écoulement libre de la suspension de polymère à la sortie du réacteur.

Le dioxyde de carbone liquide ou supercritique (aussi dénommé plus
15 simplement « CO₂ L/SC » dans la présente description) constitue un milieu avantageux pour la polymérisation des monomères halogénés, en particulier des halogénures de vinyle et de vinylidène. Outre le fait que le CO₂ L/SC est d'une accessibilité aisée, ininflammable, non toxique et peu coûteux, il est chimiquement inerte lors de la synthèse. Le CO₂ SC constitue en outre un bon
20 solvant de ces monomère et un mauvais solvant des polymères synthétisés. Le polymère synthétisé est donc récupéré par précipitation sous la forme de particules, souvent extrêmement fines, dont le monomère résiduel est facile à éliminer. Compte tenu par ailleurs de l'absence des composés qui sont généralement présents dans le milieu de polymérisation conventionnel aqueux de
25 la plupart des monomères halogénés (agents dispersants, tensio-actifs, agents émulsionnants, etc.), le polymère obtenu dans le CO₂ L/SC n'est pas contaminé par des résidus de ces composés et est d'une pureté très élevée.

Enfin, l'utilisation de CO₂ L/SC comme constituant principal du milieu de polymérisation permet d'éviter l'emploi conventionnel de grandes quantités
30 d'eau déminéralisée et, en conséquence, la mise en oeuvre de grandes quantités de vapeur (ou autres formes d'énergie) pour le séchage du polymère.

- 2 -

L'utilisation de CO₂ L/SC comme constituant principal du milieu de polymérisation de monomères halogénés présente toutefois un inconvénient lié à la très fine granulométrie du polymère obtenu. Les dimensions des particules de polymère peuvent en effet être inférieures au micron, ce qui en rend la manipulation difficile.

L'objectif de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant, à titre principal, un nouveau procédé continu de préparation de polymères halogénés dans un milieu comprenant du CO₂ L/SC.

En conséquence, l'invention concerne un procédé continu de préparation d'un polymère halogéné comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère halogéné dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique (CO₂ L/SC), dans au moins un réacteur sous pression, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- (1) une détente de la suspension issue du réacteur ;
- (2) une séparation de la suspension détendue issue du réacteur en un premier flux, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné et en un second flux, liquide, gazeux ou supercritique, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère ; et la récupération de ce premier et de ce second flux ;
- (3) un réchauffage optionnel, appliqué à la suspension détendue, avant ou après sa séparation en premier et second flux, avec récupération optionnelle des frigories générées par la détente ;
- (4) une recompression du second flux et son refroidissement optionnel, afin de le recycler à l'alimentation du réacteur, avec un appoint de monomère frais et, éventuellement, de CO₂ ;

ledit procédé étant caractérisé en outre en ce qu'il comprend une étape finale (5) de dégazage du polymère halogéné, combinée avec une technique continue de mise en forme du polymère en granulés.

Par « procédé continu », on entend désigner, dans la présente description, un procédé dans lequel l'alimentation en dioxyde de carbone, en monomères, en initiateurs et éventuels additifs et le soutirage du contenu du réacteur sont effectués de façon continue. De préférence, le procédé continu selon l'invention est tel que le contrôle des alimentations, du soutirage et des autres conditions de polymérisation assure des conditions de fonctionnement stationnaire dans le réacteur.

Dans la présente description, les termes « monomère », « polymère », « initiateur », « additif », « réacteur » « détente », « recompression », « réchauffage » « premier flux » et « second flux » sont utilisés indistinctement au singulier comme au pluriel.

5 L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention est effectuée dans un milieu avantageusement inerte vis-à-vis des monomères halogénés, comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide (CO₂ L) ou supercritique (CO₂ SC). Dans la présente description, on entend définir par le terme « milieu » le contenu du réacteur à l'exclusion du monomère halogéné introduit et du
10 polymère halogéné formé. Le milieu dans lequel l'étape de polymérisation du procédé selon l'invention est effectuée peut comprendre d'autres solvants des monomères halogénés. Ces autres solvants sont généralement choisis parmi ceux qui ne génèrent pas un taux excessif de réactions de transfert de chaînes. Parmi ces solvants, on peut citer les hydrocarbures en C₂ – C₈, les alcools
15 en C₁ - C₈, le chlorure de méthylène, le toluène, le cyclohexane, etc. L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention est avantageusement effectuée dans un milieu comprenant au moins 50 % en volume, de préférence au moins 80 % en volume et, plus particulièrement, au moins 95 % en volume de dioxyde de carbone (CO₂) à l'état supercritique. Il est tout particulièrement préféré
20 d'effectuer l'étape de polymérisation du procédé selon l'invention dans un milieu constitué de CO₂ à l'état supercritique.

Dans la présente description, le terme « supercritique » est entendu dans son sens thermodynamique conventionnel. Pour le CO₂ pur, il désigne des conditions au-dessus de ses température et pression critiques
25 (31,1°C ; 7,38 MPa) (« point critique »). Si le CO₂ est à l'état supercritique, sa compression n'entraînera que l'augmentation de sa densité sans apparition d'une phase liquide.

Avantageusement, la température dans le réacteur est d'au moins -60°C, de préférence d'au moins 0°C. Avantageusement, la température est d'au
30 plus 200°C, de préférence d'au plus 150°C. Dans le cas préféré de l'utilisation de CO₂ SC, la température dans le réacteur est avantageusement d'au moins 32°C, de préférence d'au moins 40°C. Dans ce cas encore, la température est avantageusement d'au plus 100°C, de préférence d'au plus 85°C.

Avantageusement, la pression dans le réacteur est d'au moins 0,5 MPa, de
35 préférence d'au moins 4 MPa. Avantageusement, la pression est d'au plus 100 MPa, de préférence d'au plus 50 MPa. Dans le cas préféré de

l'utilisation de CO₂ SC, la pression dans le réacteur est avantageusement d'au moins 4.5 MPa, de préférence d'au moins 8 MPa. Dans ce cas encore, la pression est avantageusement d'au plus 40 MPa, de préférence d'au plus 25 MPa.

5 Avantageusement, la densité du milieu dans le réacteur est d'au moins 500 kg/m³, de préférence d'au moins 600 kg/m³. Avantageusement, la densité du milieu dans le réacteur est d'au plus 1200 kg/m³, de préférence d'au plus 1000 kg/m³.

10 Par polymérisation d'au moins un monomère halogéné, on entend aussi bien l'homopolymérisation d'un monomère halogéné que sa copolymérisation avec d'autres monomères éthyléniquement insaturés, en vue d'obtenir des polymères halogénés.

15 Par polymère halogéné, on entend aussi bien les homopolymères que les copolymères de monomères halogénés. Parmi ceux-ci, on peut citer notamment les homopolymères de monomères halogénés tels que le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ; le fluorure de vinyle et le fluorure de vinylidène ; le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène ; les fluoroacrylates ; les éthers vinyliques fluorés, par exemple les éthers vinyliques perfluorés porteurs de groupements de
20 perfluoroalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer également les copolymères que forment ces monomères halogénés entre eux et les copolymères d'un ou de plusieurs de ces monomères halogénés avec un autre monomère à insaturation éthylénique tel que les oléfines, par exemple l'éthylène, le propylène ; les dérivés styréniques et le styrène ; les oléfines halogénées ; les
25 éthers vinyliques ; les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle ; les acides, esters, nitriles et amides acryliques et les acides, esters, nitriles et amides méthacryliques.

De préférence, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que le polymère halogéné obtenu est un polymère contenant du chlore.

30 Par polymère contenant du chlore, on entend aussi bien les homopolymères que les copolymères de monomères contenant du chlore. Parmi ceux-ci, on peut citer notamment les homopolymères de monomères chlorés tels que les chloro-oléfines, par exemple le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ; les chloroacrylates et les éthers vinyliques chlorés, par exemple les éthers vinyliques
35 perchlorés porteurs de groupements de perchloroalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer également les copolymères que forment ces

monomères contenant du chlore entre eux, tels que par exemple les copolymères du chlorure de vinylidène avec un autre monomère chloré tel que défini ci-dessus et les copolymères d'un ou de plusieurs des monomères contenant du chlore cités ci-dessus avec un autre monomère à insaturation éthylénique tel que les oléfines, par exemple l'éthylène, le propylène ; les dérivés styréniques et le styrène ; les oléfines halogénées ; les éthers vinyliques ; les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle ; les acides, esters, nitriles et amides acryliques et les acides, esters, nitriles et amides méthacryliques.

De manière particulièrement préférée, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que les polymères halogénés obtenus sont des polymères du chlorure de vinyle.

Par polymère du chlorure de vinyle, on entend aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle que ses copolymères avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, qu'ils soient halogénés (chloro-oléfines, par exemple chlorure de vinylidène ; chloroacrylates ; éthers vinyliques chlorés comme par exemple les éthers vinyliques perchlorés porteurs de groupements de perchloroalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone) ou non (oléfines telles que par exemple l'éthylène, le propylène ; les dérivés styréniques et le styrène ; éthers vinyliques ; esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle ; acides, esters, nitriles et amides acryliques ; acides, esters, nitriles et amides méthacryliques). Les homopolymères du chlorure de vinyle et les copolymères du chlorure de vinyle avec un comonomère, halogéné ou non, contenant avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, de manière particulièrement préférée au moins 70 % et de manière tout particulièrement préférée au moins 85 % en poids d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle sont particulièrement préférés. Les homopolymères du chlorure de vinyle et les copolymères du chlorure de vinyle avec l'acétate de vinyle sont tout particulièrement préférés. Les homopolymères du chlorure de vinyle sont vraiment tout particulièrement préférés.

L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention peut être réalisée selon n'importe quelle technique compatible avec le milieu comprenant du CO₂ L/SC dans lequel cette étape s'effectue. Ainsi, la polymérisation du monomère halogéné peut être réalisée grâce à l'action d'initiateurs radicalaires, de radiations ionisantes, de catalyseurs du type Friedel-Crafts, de catalyseurs du type Ziegler, etc. De préférence, l'étape de polymérisation est réalisée par voie radicalaire et prévoit habituellement l'utilisation d'un ou de plusieurs initiateurs,

dont la nature, le nombre et la concentration peuvent également être choisies en fonction des besoins. Comme initiateurs utiles dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser tout initiateur radicalaire approprié, en particulier un initiateur radicalaire organique. L'étape de polymérisation est donc de
5 préférence effectuée en présence d'un initiateur radicalaire organique.
L'utilisation d'un support ou d'un solvant peut aussi être envisagée pour favoriser la dispersion de l'initiateur dans le milieu de polymérisation. A titre de supports envisageables à cette fin, on peut citer les silices, les silicagels, les alumines et d'autres oxydes métalliques, tels que l'oxyde de titane. A titre de
10 solvant, on peut citer par exemple le toluène, des alcools tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol et des hydrocarbures tels que le pentane, l'hexane et le cyclohexane.

L'initiateur utilisable selon l'invention peut être choisi par exemple parmi les peroxydes, tels que le peroxydicarbonate de diméthyle, le peroxydicarbonate
15 de diéthyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxydicarbonate de diacétyle, le peroxydicarbonate de dicyclohexyle, le peroxydicarbonate de di-2-éthylhexyle, le peroxyisopropylcarbonate de t-butyle, le peroxy-n-décanoate de t-butyle, le peroxyacétate de t-butyle, le peroxy méthoxyacétate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle,
20 le peroxy pivalate de t-butyle, le peroxy pivalate de t-amyle, le peroxyde de di-t-butyle, le 2-2-bis (2,2-diméthylpropanolperoxy)-4-méthylpentane, les peroxydes de diacycle, tels que le peroxyde de diacétyle ; le peroxyde de di-n-propionyle, le peroxyde de di-isobutyryle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de diisobutanoyle, le peroxyde de dioctanoyle, le peroxyde de
25 dilauroyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-t-amyle, le per-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxy maléate de t-butyle, le peroxyneodécanoate de cumyle et le peroxyneodécanoate de t-amyle
l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de pinane, l'hydroperoxyde de p-menthane ; les nitriles, tels que le
30 2,2'-azobis(méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), et les composés semblables.

Des initiateurs préférés sont les peroxydes à courte durée de demi-vie, par exemple les peroxydes de diacycle, tels que le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de di-n-propionyle et le peroxyde de di-isobutyryle ; ainsi que le
35 peroxy méthoxyacétate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le 2-2-bis

(2,2-diméthylpropanolperoxy)-4-méthylpentane le peroxyde de diisobutanoyle, le peroxyneodecanoate de cumyle et le peroxyneodecanoate de t-amyle.

La concentration en initiateurs pour l'étape de polymérisation est
5
avantageusement comprise entre 0,001 et 2 % en poids par rapport au poids total du milieu de polymérisation.

L'étape de polymérisation du procédé selon la présente invention peut être effectuée éventuellement en présence d'un ou de plusieurs surfactants ou d'un ou plusieurs agents dispersants. Tout surfactant ou tout agent dispersant approprié
10
connu de l'homme du métier peut être employé.

L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention peut être effectuée éventuellement en présence d'autres additifs que les additifs mentionnés
15
ci-dessus (surfactants, agents dispersants) permettant d'améliorer la mise en œuvre du procédé et/ou les caractéristiques du polymère résultant. Des exemples d'autres additifs sont les agents de transfert de chaîne, les agents anti-croûtage, les agents antistatiques et les co-solvants.

L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention revêt la plupart du temps un caractère exothermique et peut être réalisée dans n'importe quel type de réacteur continu approprié, pour autant qu'il résiste aux températures et pressions élevées nécessaires à la réalisation du procédé. On peut faire usage d'un seul
20
réacteur ou de plusieurs réacteurs connectés en série. Les réacteurs utilisables peuvent être choisis par exemple parmi les réacteurs continus de type cuve à agitation mécanique et les réacteurs tubulaires. Dans le cas de réacteurs continus de type cuve à agitation mécanique, on en utilise avantageusement plusieurs, connectés en série. Dans le cas de réacteurs tubulaires, on en utilise
25
avantageusement un seul. Ces réacteurs peuvent avantageusement être équipés d'un système de chauffage et/ou d'un système de refroidissement servant à contrôler la température.

Les réacteurs tubulaires sont préférés pour la réalisation du procédé selon l'invention et, parmi ces derniers, les réacteurs tubulaires avec un écoulement de
30
type piston (« plug-flow »).

Par réacteur tubulaire, on entend désigner un réacteur comprenant un tube allongé à l'intérieur duquel circule le milieu réactionnel, l'échange de chaleur nécessaire au contrôle thermique se faisant à travers la paroi du tube, par exemple au moyen d'une double enveloppe à l'intérieur de laquelle circule,
35
généralement à contre-courant, un fluide caloporteur (eau). Le tube allongé peut

- 8 -

être constitué d'une pluralité de segments droits reliés entre eux par des coudes à 180°, formant ensemble un assemblage compact.

L'étape de polymérisation du procédé selon l'invention est avantageusement réalisée de manière que le temps de séjour moyen du milieu réactionnel dans le réacteur soit compris entre 5 et 60 minutes, de préférence entre 10 et 35 minutes. Fréquemment, de 20 à 90 % et, plus souvent, de 40 à 80 % en poids du monomère sont polymérisés dans le réacteur. En d'autres termes, fréquemment de 10 à 80 %, plus souvent de 20 à 60 % en poids de monomère ne sont pas convertis en polymère. Ce monomère non converti doit, de préférence, être recyclé pour l'économie du procédé. Le taux de conversion du monomère en polymère est notamment régi par le choix de la température et de la pression et par le choix de la nature et de la concentration de l'initiateur.

Le réacteur est avantageusement alimenté au moins en CO₂ L/SC, en monomère et en initiateur, auxquels sont optionnellement ajoutés un ou plusieurs des additifs mentionnés plus haut. Les quantités respectives de CO₂ et de monomère introduites dans le réacteur sont telles que le rapport en poids du CO₂ au monomère est généralement compris entre 0,5 / 1 et 100 / 1, de préférence entre 0,6 / 1 et 30 / 1. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le rapport en poids [CO₂ / monomère] est compris entre 0,6 / 1 et 5 / 1, tout particulièrement entre 0,8 / 1 et 3 / 1.

L'ordre dans lequel le CO₂ L/SC, le monomère et l'initiateur sont introduits dans le réacteur n'est pas particulièrement critique. Avantageusement, une partie du monomère, soutiré d'un récipient de stockage puis comprimé à la pression à laquelle s'effectue l'étape de polymérisation, est combinée avec le mélange de CO₂ et de monomère recyclé (non converti en polymère), avant addition de l'initiateur au mélange ainsi formé. Le plus souvent, une proportion prépondérante, voire la quasi-totalité du CO₂, circule en boucle fermée dans le dispositif dans lequel le procédé selon l'invention est réalisé et est donc recyclé au réacteur en mélange avec le monomère non converti en polymère (c'est-à-dire non polymérisé dans le réacteur).

Dans le procédé selon l'invention, il y a donc avantageusement deux sources d'alimentation du réacteur en monomère :

- la première source comprend le monomère frais, soutiré du récipient de stockage puis comprimé, comme mentionné ci-dessus ;
- la deuxième source comprend le monomère, non converti en polymère, recyclé.

Cette deuxième source d'alimentation du réacteur en monomère peut elle-même comprendre plusieurs courants, de préférence deux courants. En effet, le procédé selon l'invention comprend la recompression (4) du mélange de monomère non converti en polymère et de CO₂ (second flux). Cette
5 recompression peut être avantageusement réalisée en plusieurs étapes, de préférence en deux étapes comme (voir ci-après) la détente (1) de la suspension issue du réacteur et sa séparation (2). Il peut dès lors arriver qu'un liquide riche en monomère soit condensé à une pression intermédiaire, et séparé d'une phase vapeur riche en CO₂, et que les courants résultants soient alors recyclés
10 séparément à l'alimentation du réacteur.

Pour la réalisation du procédé selon l'invention, il peut être avantageux que l'alimentation du réacteur en mélange recomprimé et recyclé à l'état liquide, gazeux ou supercritique, de monomère non converti en polymère et de CO₂ (second flux), soit effectuée en une pluralité de points. Il a été constaté en effet
15 que si une partie de l'alimentation du réacteur en mélange recyclé est opérée de manière différée, en injectant ledit mélange en plusieurs points distincts, se succédant sur toute la longueur du réacteur, en aval du point d'alimentation en monomère frais, cela permet de contribuer avantageusement au contrôle de la température de la polymérisation et ainsi de diminuer la quantité de fluide caloporteur nécessaire à ce contrôle. En corollaire et dans le même but, il est
20 possible d'injecter dans le réacteur, de la même manière étagée, les portions d'initiateur nécessaire à la polymérisation. Dans ce cas, on choisira de préférence des initiateurs avec une durée de demi-vie assez courte pour qu'il ne subsiste pas de résidus d'initiateur actif à la sortie du réacteur. L'initiateur
25 radicalaire organique est ainsi de préférence aussi introduit en une pluralité de points au réacteur.

Le nombre de points par lesquels peut optionnellement s'opérer l'alimentation du réacteur en mélange de monomère non converti en polymère et de CO₂ et, éventuellement, de l'initiateur, n'est pas critique et dépend de la
30 géométrie du réacteur. L'alimentation du réacteur en second flux, et de préférence aussi en initiateur, est avantageusement effectuée en un nombre de points compris entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10 et de manière particulièrement préférée entre 4 et 8.

Selon l'invention, la suspension issue du réacteur, qui se présente
35 généralement sous la forme de particules de polymère dispersées dans le mélange liquide, gazeux ou supercritique de CO₂ et de monomère non converti

en polymère (phase dispersante), est soumise à une détente (1) et à une séparation (2).

5 En variante optionnelle, la détente (1) à laquelle est soumise la suspension issue du réacteur et la séparation (2) de la suspension détendue issue du réacteur en premier et second flux peuvent être avantageusement effectuées en plusieurs étapes à des pressions successivement décroissantes. De manière préférée, la détente (1) et la séparation (2) peuvent être opérées en deux étapes (Pour ce qui concerne la détente (1), ces deux étapes sont aussi dénommées « première

10 Cette manière de procéder permet de réduire avantageusement la quantité d'énergie nécessaire à la recompression du mélange à recycler de CO₂ et de monomère non converti en polymère. La suspension issue du réacteur peut alors être ramenée d'abord avantageusement, par une première détente, à une pression intermédiaire entre celle régnant dans le réacteur et la pression atmosphérique. Cette pression intermédiaire doit être suffisamment basse pour que la densité du mélange liquide, gazeux ou supercritique de CO₂ et de monomère non converti en polymère diminue substantiellement, par simple décompression à l'état supercritique, ou par vaporisation. Par « diminution substantielle de la densité du mélange liquide, gazeux ou supercritique de CO₂ et de monomère non

20 converti en polymère », on entend, dans la présente description, une diminution de cette densité avantageusement d'au moins un facteur 3, de préférence d'au moins un facteur 5. Cette pression intermédiaire est avantageusement en deçà de la pression critique, de préférence entre 2 et 20 fois inférieure, plus particulièrement entre 5 et 16 fois inférieure et, de manière tout particulièrement préférée, entre 7 et 13 fois inférieure à celle régnant dans le réacteur. Cette première détente de la suspension issue du réacteur peut être effectuée dans tout

25 dispositif connu, tel que par exemple, une vanne automatique.

Dans le cas de cette variante optionnelle, la deuxième détente de la suspension issue du réacteur peut être effectuée de préférence sur la phase solide optionnellement réchauffée de cette suspension, pour l'amener de la pression intermédiaire, atteinte après la première détente, à la pression atmosphérique. La séparation (2) du polymère halogéné contenu dans la phase solide de la suspension détendue issue du réacteur (premier flux) peut se faire par tout moyen connu pour séparer un solide et un gaz. De préférence, compte tenu de la

30 granulométrie généralement très fine du polymère obtenu selon le procédé de l'invention, on utilise des moyens de filtration, de préférence des filtres à

35

manches, pour effectuer cette séparation. On préfère procéder à une séparation au moins partielle de la phase solide de la suspension, après chaque détente, avec évacuation concomitante, pour recyclage vers le réacteur, de la phase dispersante comprenant le CO₂ et le monomère non converti en polymère.

5 Il peut s'avérer avantageux et même nécessaire de recycler le monomère, non converti en polymère, qui se serait éventuellement condensé sur la partie solide de la suspension (le polymère synthétisé) lors de la détente (1). On peut procéder, à cette fin, au réchauffage de ladite suspension, avec récupération optionnelle des frigories générées par la détente, ce qui évite la condensation
10 partielle du mélange de CO₂ avec le monomère non converti, qui constitue la phase dispersante de la suspension. Ce réchauffage simplifie avantageusement la séparation ultérieure de la phase solide dispersée de la suspension, constituée essentiellement du polymère synthétisé.

Le réchauffage optionnel (3) (et la récupération optionnelle des frigories
15 générées par la détente) est appliqué à la suspension détendue avant ou après sa séparation en premier et second flux. Il peut être appliqué sur le premier flux issu de la séparation de la suspension détendue, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné. Il peut aussi être appliqué après chaque étape constituant la détente (1). De préférence toutefois, le réchauffage optionnel est
20 effectué après la première détente de la suspension issue du réacteur.

Ce réchauffage peut être opéré dans tout dispositif approprié mais on préfère l'effectuer au cours d'une opération impliquant simultanément le refroidissement optionnel du mélange, recyclé vers le réacteur, de CO₂ et de monomère non converti en polymère. Ce refroidissement peut être
25 avantageusement réalisé grâce à la récupération, de préférence simultanée, des frigories générées au cours de la détente de la suspension issue du réacteur. Dans ce cas, le dispositif approprié pour le réchauffage est de préférence un échangeur croisé assurant un échange de chaleur entre, d'une part, la suspension détendue, issue du réacteur, qui le parcourt dans un sens et, d'autre part, le
30 mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère qui le parcourt dans l'autre sens.

Le polymère halogéné solide obtenu est généralement recueilli sous la forme de particules de granulométrie submicronique. Il peut être optionnellement additionné d'additifs conventionnels. Parmi ces additifs, on
35 peut citer :

les stabilisants conventionnels dérivés du calcium, de l'étain ou du zinc par exemple ;

les plastifiants, tels que les adipates et les organophosphates par exemple ;

les pigments, inorganiques et organiques ;

5 les charges, telles que le carbonate de calcium, le talc et la dolomite par exemple ;

les lubrifiants, tels que les cires organiques, les alcools et acides gras, les esters ou sels métalliques par exemple ;

les ignifugeants, tels que les oxydes métalliques par exemple.

10 Le polymère halogéné solide obtenu est avantageusement dégazé par des moyens conventionnels pour en éliminer les traces résiduelles de monomère non converti. En général, le polymère halogéné solide obtenu contient, selon l'efficacité et le nombre des détentes de la suspension issue du réacteur, entre 0,2 et 5 % en poids, de préférence entre 0,5 et 3 % en poids de monomère non
15 converti. Parmi les moyens conventionnels d'élimination de traces résiduelles de monomère non converti (appelé aussi « dégazage » dans la présente description), on peut citer sa mise sous dépression, de préférence sa mise sous vide et le balayage au moyen d'un gaz vecteur ou d'une vapeur inerte.

20 Dans la présente description, les termes « dégazer » et « dégazage » sont utilisés pour définir le passage du monomère non converti, présent sous forme dissoute, absorbée, adsorbée ou occluse dans le polymère halogéné solide, vers l'état gazeux.

25 Selon le procédé de l'invention, l'étape finale (5) de dégazage du polymère halogéné est combinée avec une technique continue de mise en forme du polymère en granulés.

30 Selon l'invention, la préparation du polymère halogéné, son dégazage et sa mise en forme en granulés, sont donc combinés en continu pour obtenir avantageusement un polymère prêt à l'emploi. La mise en forme en granulés du polymère halogéné est de préférence effectuée dans une extrudeuse. Par
35 extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation. La zone d'évacuation est suivie d'un dispositif de granulation, donnant au polymère extrudé sa forme finale. Avantagusement, il est fait appel à des extrudeuses connues basées sur le travail d'une vis ou de plusieurs vis, de préférence deux vis qui, dans ce dernier cas, peuvent coopérer en mode co- ou

contra-rotatif (même sens de rotation ou sens de rotation opposés). Des extrudeuses à deux vis contrarotatives sont préférées. Celles-ci évitent avantageusement les forces de cisaillement excessives pouvant conduire à une dégradation du polymère.

5 L'extrudeuse utilisable pour la réalisation du procédé selon l'invention est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne avantageusement au moins une zone d'alimentation, une zone de fusion ou de gélification, au moins une zone de
10 dégazage, facultativement une zone d'introduction d'additifs et une zone d'évacuation. L'ordre dans lequel sont séquencées les zones comprises entre l'alimentation et l'évacuation peut être différent de celui dans lequel elles sont
15 citées ci-dessus. Chacune de ces zones a avantageusement une fonction bien spécifique et se trouve à une température bien spécifique. L'extrudeuse comprend de préférence au moins une zone de dégazage comprenant elle-même au moins un événement de dégazage communiquant avec un moyen pour faire le vide,
20 tel que par exemple une pompe à vide, afin de procéder à l'élimination du monomère résiduel non converti, contenu dans le polymère halogéné. De préférence, l'extrudeuse comprend au moins deux zones de dégazage, dont la première est maintenue à une pression proche de la pression atmosphérique, et la deuxième opère à pression réduite.

20 Le second flux liquide, gazeux ou supercritique, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère, provenant de la séparation (2) de la suspension détendue issue du réacteur, est (étape (4)) recomprimé, optionnellement refroidi, puis recyclé à l'alimentation du réacteur où s'effectue l'étape de polymérisation du procédé selon l'invention.

25 Optionnellement, le monomère non converti en polymère, issu du dégazage du polymère halogéné, peut être également recomprimé, refroidi, puis recyclé vers le réacteur. A cette fin, il peut être avantageusement recyclé séparément au réacteur ou, de préférence, être combiné au second flux pour produire un mélange supplémentaire de monomère non converti en polymère et de CO₂.

30 Dans le cas où la technique de dégazage libère le monomère en plusieurs sources distinctes (comme par exemple dans une extrudeuse avec plusieurs zones de dégazage), il appartient à l'homme du métier de déterminer l'intérêt pratique de recycler chaque source de monomère.

35 La recompression (4) du mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère (second flux) peut être effectuée en plusieurs étapes. De préférence, dans au moins une de ces étapes, la recompression (4) est effectuée à une

pression et à une température propres à en assurer la condensation en phase liquide. La pression appliquée au mélange lors de sa recompression lors de cette étape est, par exemple, comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa.

5 Le refroidissement du mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère (second flux) est optionnel dans la mesure où la recompression (4) peut être effectuée dans des conditions isothermes (par exemple dans une pompe à anneau liquide) ou dans des conditions impliquant un dégagement d'énergie calorifique (résultant de la transformation du travail effectué par exemple par un

10 compresseur conventionnel). Pour des raisons pratiques, en particulier quand la recompression (4) n'est pas effectuée dans des conditions isothermes, on préfère toutefois procéder au refroidissement du second flux. Ce refroidissement peut s'opérer dans tout dispositif approprié, tel qu'un ou plusieurs condenseurs et/ou un ou plusieurs échangeurs de chaleur, mais on préfère l'effectuer, au moins en

15 partie, simultanément avec le réchauffage de la suspension détendue issue du réacteur, grâce à la récupération des frigories générées au cours de la détente de ladite suspension. Dans ce cas, le dispositif approprié pour le refroidissement du second flux est l'échangeur croisé dont la fonction a été explicitée plus haut.

20 Le mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère, ainsi qu'optionnellement le monomère non converti en polymère issu du dégazage, avantageusement comprimés à l'état supercritique, ou comprimés et recondensés en phase liquide, sont recyclés ensuite à l'alimentation du réacteur comme décrit plus haut.

25 Ce recyclage peut avantageusement comprendre une ou plusieurs étapes de purification. Celles-ci peuvent être basées sur toutes les techniques connues de l'homme du métier, y compris la condensation partielle, la décantation, l'adsorption et leur utilisation combinée.

30 Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un dispositif, comprenant au moins un réacteur sous pression pour la polymérisation d'au moins un monomère halogéné dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide (CO₂ L) ou supercritique (CO₂ SC). Ce dispositif est notamment utilisable pour la mise en œuvre du procédé de préparation en continu d'un polymère halogéné selon l'invention. Les caractéristiques et préférences définies ci-avant pour le procédé selon l'invention s'appliquent avantageusement

35 également au dispositif selon l'invention.

Ce dispositif comprend au moins, outre le réacteur sous pression :

- 15 -

- un récipient de stockage du monomère halogéné frais ;
- des moyens pour comprimer le monomère halogéné à la pression à laquelle s'effectue l'étape de polymérisation ;
- des moyens pour alimenter le réacteur en monomère non converti en polymère, et en mélange de ce monomère non converti avec le CO₂, comprimés à l'état liquide, gazeux ou supercritique et recyclés ; de préférence ces moyens sont agencés de façon à injecter ces fluides comprimés et recyclés au point d'alimentation en monomère frais mais aussi en plusieurs points distincts en aval de celui-ci, se succédant sur toute la longueur du réacteur ;
- 5 - des moyens pour détendre la suspension issue du réacteur et comprenant le polymère synthétisé dans le mélange liquide, gazeux ou supercritique de CO₂ et de monomère non converti en polymère ; avantageusement, ces moyens peuvent être agencés de manière que la détente subie par la suspension issue du réacteur soit opérée en plusieurs étapes à des pressions successivement décroissantes ; de préférence, cette détente est opérée en deux étapes : la première étape peut consister avantageusement en une détente jusqu'à une pression intermédiaire entre celle régnant dans le réacteur et la pression atmosphérique, suffisamment basse pour que la densité du mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère diminue substantiellement, par simple décompression à l'état supercritique, ou par vaporisation ; la deuxième étape peut elle-même être opérée en deux temps, le premier temps résultant en une pression, intermédiaire entre celle obtenue après la première étape et la pression atmosphérique, et suffisamment basse pour que la densité de la phase dispersante diminue substantiellement. Quel que soit le nombre de détentes
- 10 - des moyens optionnels pour réchauffer la suspension issue du réacteur après sa détente, avantageusement après la première détente ;
- 15 - des moyens optionnels pour récupérer les frigories générées par la détente de la suspension issue du réacteur ; dans cette variante optionnelle, ce réchauffage et cette récupération de frigories sont le plus souvent effectués simultanément dans un échangeur croisé assurant un échange de chaleur entre, d'une part, la suspension détendue, issue du réacteur, qui le parcourt dans un sens et, d'autre part, le mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère qui le parcourt dans l'autre sens ;
- 20
- 25
- 30
- 35

- 16 -

- des moyens pour séparer la suspension détendue issue du réacteur en un premier flux, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné, et en un second flux, liquide, gazeux ou supercritique ;
- des moyens pour récupérer ce premier et ce second flux ;
- 5 - des moyens pour recomprimer le second flux, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère et, optionnellement, le monomère issu du dégazage du polymère, en tout ou en partie ;
- des moyens optionnels pour refroidir le second flux ;
- des moyens pour recycler le second flux à l'alimentation du réacteur, avec un
10 appoint de monomère frais et, éventuellement, de CO₂ ;
- des moyens pour dégazer le polymère halogéné, en combinaison avec des moyens continus de mise en forme du polymère en granulés ; de préférence ces moyens revêtent la forme d'une extrudeuse à deux vis contrarotatives ; de manière particulièrement préférée, l'extrudeuse comprend au moins une zone
15 de dégazage comprenant elle-même au moins un événement de dégazage communiquant avec un moyen pour faire le vide, tel que par exemple une pompe à vide, afin de procéder à l'élimination du monomère résiduel non converti, contenu dans le polymère halogéné.

Le procédé continu de préparation et le dispositif selon l'invention
20 permettent avantageusement d'obtenir, de manière plus économique que par les procédés de polymérisation conventionnels en milieu aqueux, des polymères halogénés secs, d'une pureté élevée, compte tenu de l'absence des composés généralement présents dans le milieu de polymérisation conventionnel aqueux de la plupart des monomères halogénés et prêts à être mis en oeuvre sous la forme
25 de granulés contenant éventuellement un ou plusieurs additifs conventionnels intimement mélangés avec le polymère.

Un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention et d'un dispositif pour sa mise en oeuvre vont maintenant être illustrés en faisant référence au dessin accompagnant la présente description. Ce dessin est
30 constitué de la Figure 1 annexée représentant schématiquement une forme d'exécution pratique des aspects de l'invention, sans en limiter la portée.

Selon cette forme d'exécution, un réacteur tubulaire C en acier au carbone, comprend (non représentés en détails ni à l'échelle) 6 tronçons de 300 m de longueur constitués de segments droits reliés par des coudes à 180° et chemisés
35 par une enveloppe D, elle-même également en plusieurs tronçons, dans laquelle circule un fluide de refroidissement F. Ce réacteur est alimenté, via la pompe à

monomère B qui le porte à une pression de 15 MPa et à une température de 50°C, en chlorure de vinyle (monomère) frais provenant du réservoir de stockage du monomère frais (liquide) A et en chlorure de vinyle liquide recyclé via la conduite R₃. Ce réacteur est aussi alimenté en mélange recyclé de chlorure de vinyle dans du CO₂ SC, respectivement, pour 20 % du volume de ce mélange, via la conduite R₂ et, pour les 80 % de volume restant, via les 5 injecteurs schématisés en R₁. Pour véhiculer à température relativement constante et à vitesse appropriée le flux croissant de CO₂ SC et de monomère à polymériser circulant dans le réacteur, les segments du réacteur et de leur chemisage D sont de diamètre croissant entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Une solution d'un peroxyde organique lourd dans un monoalcool aliphatique est aussi introduite dans le réacteur (alimentation non représentée) à titre d'initiateur, par injection dans le réacteur aux mêmes points que le mélange de monomère et de CO₂ recyclé via la conduite R₂ et les injecteurs R₁.

La suspension qui sort du réacteur subit d'abord une détente adiabatique à 1,4 MPa par passage à travers la vanne de détente automatique E. Pour éviter que le monomère non converti en polymère ne se condense sur la partie solide de la suspension, cette dernière est réchauffée dans l'échangeur croisé O parcouru dans l'autre sens par le mélange vaporisé V₄ de monomère non converti en polymère et de CO₂. La partie solide de la suspension ainsi détendue et réchauffée, constituée essentiellement du polymère synthétisé, est ensuite séparée dans le filtre à manche F₁, la partie vaporisée, comprenant le monomère non converti en polymère et le CO₂, étant évacuée en V₁ pour être recyclée.

La partie solide de la suspension séparée dans le filtre à manche F₁ est soumise à une seconde détente à 0,1 MPa via la vanne à écluse (amont-aval) ou sas G et à nouveau séparée, dans le filtre à manche F₂, de la phase vapeur générée qui est évacuée en V₂ pour être recyclée. Le polymère solide (Pol) recueilli sous la forme de particules de granulométrie submicronique, optionnellement additionné de stabilisants et additifs conventionnels (Add), est introduit, via la trémie H, dans une extrudeuse à double vis contrarotative I. Après fusion/plastification du polymère dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à l'élimination du monomère résiduel non converti, contenu dans la poudre de polymère (environ 1 % en poids), dans un premier évent à pression atmosphérique et 180°C, puis sous vide à environ 133 Pa (absolu) et à une température de 180°C dans un deuxième évent. Le vide est réalisé par la pompe à vide K. On obtient finalement des granules (GR) de polymère de chlorure de

- 18 -

vinyle prêt à l'emploi. Le monomère résiduel non converti dégazé à pression atmosphérique est évacué en V_3 (phase vapeur) pour être recyclé.

Le monomère non converti en polymère, évacué en V_3 (phase vapeur) et le mélange de monomère non converti et de CO_2 , évacués en V_1 (phase vapeur) et V_2 (phase vapeur) sont recomprimés à 2,5 MPa via les compresseurs multi-étagés L_1 et L_2 avec refroidissement via l'échangeur de chaleur M . Dans le séparateur vapeur/liquide ou décanteur N s'opère la séparation entre une phase liquide et une phase vapeur comprenant le mélange vaporisé de monomère non converti et de CO_2 . La phase liquide comprend un mélange liquide biphasique, dont la phase liquide organique supérieure (φ_{org}), constituée essentiellement de monomère, est recyclée en R_3 vers la pompe B et dont la phase aqueuse inférieure (φ_{aq}) (provenant des impuretés contenues dans les additifs et solutions d'initiateur) est évacuée du dispositif. La phase vapeur comprenant le mélange de monomère non converti et de CO_2 , recyclée en V_4 , avec appoint optionnel de CO_2 frais via le réservoir A_2 , est condensée via l'échangeur croisé O par échange de chaleur avec la suspension issue du réacteur C parcourant l'échangeur dans l'autre sens après sa détente adiabatique par passage à travers la vanne de détente automatique E (voir plus haut). Le mélange condensé de monomère non converti et de CO_2 est ensuite purgé des gaz inertes en P (séparateur vapeur/liquide) et recyclé au réacteur en R_1 et R_2 au moyen de la pompe Q , comme mentionné plus haut.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé continu de préparation d'un polymère halogéné comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère halogéné dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique (CO₂ L/SC), dans au moins un réacteur sous pression, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins :
- (1) une détente de la suspension issue du réacteur ;
 - (2) une séparation de la suspension détendue issue du réacteur en un premier flux, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné et en un second flux, liquide, gazeux ou supercritique, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère ; et la récupération de ce premier et de ce second flux ;
 - (3) un réchauffage optionnel, appliqué à la suspension détendue, avant ou après sa séparation en premier et second flux, avec récupération optionnelle des frigories générées par la détente ;
 - (4) une recompression du second flux et son refroidissement optionnel, afin de le recycler à l'alimentation du réacteur, avec un appoint de monomère frais et, éventuellement, de CO₂ ;
- ledit procédé étant caractérisé en outre en ce qu'il comprend une étape finale (5) de dégazage du polymère halogéné, combinée avec une technique continue de mise en forme du polymère en granulés.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est effectuée dans un milieu constitué de dioxyde de carbone à l'état supercritique.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère halogéné est un polymère du chlorure de vinyle.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est effectuée en présence d'un initiateur radicalaire organique.

- 20 -

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la mise en forme en granulés du polymère est effectuée dans une extrudeuse.

5 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'extrudeuse est une extrudeuse à deux vis contrarotatives.

10 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'extrudeuse comprend au moins une zone de dégazage comprenant elle-même au moins un évent de dégazage communiquant avec un moyen pour faire le vide, afin de procéder à l'élimination du monomère résiduel non converti, contenu dans le polymère halogéné.

8 - Dispositif comprenant au moins un réacteur sous pression pour la polymérisation d'au moins un monomère halogéné dans un milieu comprenant du dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique, ledit dispositif comprenant en outre, au moins :

- 15 - un récipient de stockage du monomère halogéné frais ;
- des moyens pour comprimer le monomère halogéné à la pression à laquelle s'effectue l'étape de polymérisation ;
- des moyens pour alimenter le réacteur en monomère non converti en polymère, et en mélange de ce monomère non converti avec le CO₂,
20 comprimés à l'état liquide, gazeux ou supercritique et recyclés ;
- des moyens pour détendre la suspension issue du réacteur et comprenant le polymère synthétisé dans le mélange liquide, gazeux ou supercritique de CO₂ et de monomère non converti en polymère ;
- 25 - des moyens optionnels pour réchauffer la suspension issue du réacteur après sa détente ;
- des moyens optionnels pour récupérer les frigories générées par la détente de la suspension issue du réacteur ;
- 30 - des moyens pour séparer la suspension détendue issue du réacteur en un premier flux, contenant la phase solide comprenant le polymère halogéné, et en un second flux, liquide, gazeux ou supercritique ;

- 21 -

- des moyens pour récupérer ce premier et ce second flux ;
 - des moyens pour recomprimer le second flux, qui est un mélange de CO₂ et de monomère non converti en polymère et, optionnellement, le monomère issu du dégazage du polymère, en tout ou en partie ;
- 5
- des moyens optionnels pour refroidir le second flux ;
 - des moyens pour recycler le second flux à l'alimentation du réacteur, avec un appoint de monomère frais et, éventuellement, de CO₂ ;
 - des moyens pour dégazer le polymère halogéné, en combinaison avec des moyens continus de mise en forme du polymère en granulés.
- 10
- 9 - Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que les moyens continus de mise en forme du polymère en granulés revêtent la forme d'une extrudeuse à deux vis contrarotatives.
- 15
- 10 - Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'extrudeuse comprend au moins une zone de dégazage comprenant elle-même au moins un évent de dégazage communiquant avec un moyen pour faire le vide, afin de procéder à l'élimination du monomère résiduel non converti, contenu dans le polymère halogéné.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 730434
FR 0959029

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 98/28351 A1 (DU PONT [US]) 2 juillet 1998 (1998-07-02) * page 4, ligne 7 - page 8, ligne 10; revendications; figure 1 * -----	1-10	C08F2/04 C08F14/00 C08F14/06 B01J19/24 B29B9/10 B29C47/46
X	WO 01/34667 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE [US]) 17 mai 2001 (2001-05-17) * page 12, ligne 28 - page 13, ligne 9; revendications; figures 12,13; exemple 3 * -----	1-10	
A	WO 02/055567 A2 (SOLVAY [BE]; BLAUDE JEAN-MARIE [BE]; MARTIN ROLAND [BE]; CHAUVIER JEAN) 18 juillet 2002 (2002-07-18) * page 10, ligne 31 - page 12, ligne 2; revendications * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juin 2010		Baekelmans, Didier	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0959029 FA 730434**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-06-2010**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9828351	A1	02-07-1998	CN 1242021 A 19-01-2000
			DE 69710777 D1 04-04-2002
			DE 69710777 T2 12-09-2002
			EP 0946613 A1 06-10-1999
			JP 4331797 B2 16-09-2009
			JP 2001507065 T 29-05-2001

WO 0134667	A1	17-05-2001	EP 1248807 A1 16-10-2002
			JP 2003514083 T 15-04-2003
			PL 356095 A1 14-06-2004

WO 02055567	A2	18-07-2002	AU 2002217151 A1 24-07-2002
			EP 1379563 A2 14-01-2004
			JP 2004532903 T 28-10-2004
