

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 593 183

②1 N° d'enregistrement national :

86 00876

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 214/06 // (C 08 F 214/06, 236:20).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 janvier 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 30 du 24 juillet 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : ATOCHEM. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jacques Grossoleil, Patrick Kappler et Ni-
colas Krantz.

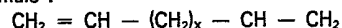
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Guy Coron.

⑤4 Copolymères du chlorure de vinyle et procédé de préparation.

⑤7 Copolymères du chlorure de vinyle et procédé de prépara-
tion.

Lesdits copolymères comprennent une composition mono-
mère à base de chlorure de vinyle et au moins un composé
polyfonctionnel. Ledit composé polyfonctionnel est un alca-
diène de formule :



dans laquelle x est un nombre entier de 1 à 25. Lesdits
copolymères comprennent en moles de 99 à 99,9 % et de
préférence de 99,5 à 99,9 % de ladite composition monomère
à base de chlorure de vinyle et de 0,01 à 1 % et de
préférence de 0,01 à 0,5 % dudit composé polyfonctionnel.

Ledit procédé permet de préparer des copolymères du
chlorure de vinyle présentant à la fois un taux pondéral de
matière insoluble dans le tétrahydrofurane inférieur à 5 % et
un indice de viscosité qui, à température de polymérisation de
45 °C, est supérieur à 250 ml/g et, à température de polymé-
risation de 40 °C, est supérieur à 270 ml/g.

FR 2 593 183 - A1

COPOLYMERES DU CHLORURE DE VINYLE ET
PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne des copolymères du chlorure de vinyle. Elle concerne également un procédé de préparation desdits copolymères.

Il est connu de préparer des polymères du chlorure de vinyle de masse moléculaire élevée par polymérisation à température inférieure à 40°C. Cependant la polymérisation à température aussi faible entraîne des difficultés de régulation thermique, ce qui nécessite l'emploi d'une machine à froid.

Dans la présente description la masse moléculaire d'un polymère du chlorure de vinyle est évaluée par son indice de viscosité déterminé selon la norme internationale ISO 174.

Il a été proposé de préparer des copolymères du chlorure de vinyle de masse moléculaire élevée par polymérisation du chlorure de vinyle à température égale ou supérieure à 40°C en présence d'un composé polyfonctionnel. Par composé "polyfonctionnel" on entend, dans la présente description, un composé dont la molécule comporte au moins deux liaisons doubles éthyléniques. De nombreux composés polyfonctionnels ont été utilisés tels que, par exemple, le diallylphtalate, le diallyloxalate, le diallylsulfure, le diallyléther, le diallylmaléate, le triallylphosphate, le divinyléther, le polyalkylène glycol diméthacrylate, le polyéther glycol diméthacrylate, le polyester glycol diméthacrylate. Cependant les copolymères obtenus présentent un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane généralement supérieur à 10 % et pouvant atteindre 80 %, ce qui rend leur mise en œuvre délicate. Il n'est notamment pas possible, à température de polymérisation égale ou supérieure à 40°C, à l'aide des composés polyfonctionnels utilisés jusqu'alors, d'obtenir des copolymères du chlorure de vinyle présentant à la fois un indice de viscosité supérieur à 250 ml/g et un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane inférieur à 5 %.

Les copolymères du chlorure de vinyle objet de l'invention comprennent une composition monomère à base de chlorure de vinyle et au moins un composé polyfonctionnel autre que l'un de ceux utilisés jusqu'alors.

Par l'expression "composition monomère à base de chlorure de vinyle" ou, plus brièvement, "composition monomère" on désigne, dans la présente description, le chlorure de vinyle seul ou en mélange avec au moins un autre monomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle, à l'exclusion de tout composé polyfonctionnel. Ladite composition monomère contient au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle. Les monomères copolymérisables sont ceux généralement employés dans les techniques classiques de copolymérisation du chlorure de vinyle. On peut citer les esters vinyliques des acides mono- et poly- carboxyliques, tels que acétate, propionate, benzoate de vinyle ; les acides insaturés mono- et poly- carboxyliques, tels que acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, ainsi que leurs esters aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, leurs amides, leurs nitriles ; les halogénures d'alkyle, de vinyle, de vinylidène ; les alkylvinyléthers ; les oléfines.

Dans la présente description, par polymère du chlorure de vinyle "correspondant" à un copolymère selon l'invention, on désigne tout polymère du chlorure de vinyle qui comprend exclusivement la même composition monomère que celle dudit copolymère selon l'invention et, éventuellement, au moins un composé polyfonctionnel choisi à volonté parmi ceux utilisés jusqu'alors.

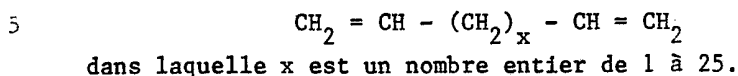
Un but de l'invention est de fournir des copolymères du chlorure de vinyle présentant un indice de viscosité supérieur à celui des polymères du chlorure de vinyle correspondants préparés à température de polymérisation égale, voire moins élevée.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé permettant de préparer, à température de polymérisation égale, voire plus élevée, des copolymères du chlorure de vinyle présentant un indice de viscosité supérieur à celui des polymères du chlorure de vinyle correspondants.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé permettant de préparer des copolymères du chlorure de vinyle présentant à la fois un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane inférieur à 5 % et un indice de viscosité qui, à température de polymérisation de 45°C, est supérieur à 250 ml/g et, à température de polymérisation de 40°C, est supérieur à 270 ml/g.

D'autres buts et avantages de l'invention ressortent de la description suivante.

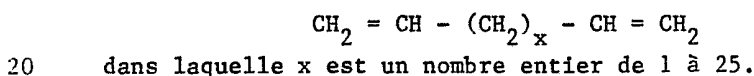
Selon l'invention le composé polyfonctionnel est un alcadiène de formule :



Selon l'invention les copolymères du chlorure de vinyle comprennent en moles de 99 à 99,99 % et de préférence de 99,5 à 99,99 % de ladite composition monomère à base de chlorure de vinyle et de 0,01
10 à 1 % et de préférence de 0,01 à 0,5 % dudit composé polyfonctionnel.

A titre préférentiel le composé polyfonctionnel est le 1,9 décadiène.

Selon le procédé de préparation des copolymères du chlorure de vinyle objet de l'invention on réalise une polymérisation radicalaire de 99 à 99,99 % et de préférence de 99,5 à 99,99 % en moles
15 d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle et de 0,01 à 1 % et de préférence de 0,01 à 0,5 % en moles d'au moins un alcadiène de formule :



Par polymérisation "radicalaire" on entend, dans la présente description, une polymérisation en présence d'un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres.

La température de polymérisation est généralement comprise
25 entre 30 et 70°C et de préférence entre 35 et 55 °C.

Toute technique connue de polymérisation radicalaire habituellement utilisée pour la préparation de polymères du chlorure de vinyle telle que polymérisation en suspension, en masse, en émulsion, en microsuspension peut être utilisée pour mettre en oeuvre le procédé
30 de l'invention et notamment la polymérisation en suspension.

L'alcadiène peut être mis en oeuvre au début de la polymérisation et/ou au cours de la polymérisation, avant que le polymère formé représente 20 % en poids du total polymère plus monomère(s). Il peut être mis en oeuvre en une seule fois ou par fractions successives
35 ou en continu.

Un moyen de préparer un copolymère du chlorure de vinyle selon l'invention, par polymérisation en suspension, consiste à mettre en oeuvre un mélange réactionnel comprenant de l'eau, une composition monomère à base de chlorure de vinyle, l'alcadiène, un agent de stabilisation et au moins un initiateur de polymérisation organosoluble. La quantité d'eau à mettre en oeuvre est telle que la teneur initiale en monomère(s) est généralement comprise entre 30 et 50 %, en poids par rapport au mélange réactionnel. Le mélange réactionnel, soumis à agitation, est chauffé sous pression autogène et maintenu à la température de polymérisation choisie. Après la chute de pression la réaction est arrêtée et le ou les monomères non transformés sont dégazés.

Les agents de stabilisation peuvent être ceux habituellement utilisés dans la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle, tels que, par exemple, l'alcool polyvinylique, les méthylcelluloses, les carboxycelluloses, les gélatines. Ils sont employés en quantité généralement comprise entre 0,05 et 1 %, en poids par rapport aux monomères mis en oeuvre.

Les initiateurs de polymérisation organosolubles peuvent être ceux habituellement utilisés dans la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle, tels que des peroxydes organiques comme le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde d'isobutyroyle, le peroxyde de dichloracétyle, le peroxyde de trichloracétyle ; des peroxydicarbonates comme le peroxydicarbonate d'éthyle, le peroxydicarbonate d'éthyle hexyle, le peroxydicarbonate d'isopropyle, le peroxydicarbonate d'isobutyle, le peroxydicarbonate de dicétyle ; le perméthoxyacétate de tertiobutyle ; le peréthoxyacétate de tertiobutyle ; le perphénoxy-2-propionate de tertiobutyle. On utilise généralement 0,001 à 0,006%, en poids par rapport aux monomères mis en oeuvre, de l'initiateur ou des initiateurs exprimés en oxygène actif.

Les copolymères du chlorure de vinyle objet de l'invention, préparés par la technique de polymérisation en suspension, peuvent être séparés du milieu de polymérisation par tous procédés connus tels que filtration, essorage, décantation centrifuge, puis soumis à une opération de séchage suivie généralement d'une opération de tamisage

destinée à isoler le produit noble défini comme passant à travers un tamis d'ouverture de mailles donnée.

Les copolymères du chlorure de vinyle objet de l'invention peuvent être utilisés à la place des polymères du chlorure de vinyle correspondants dans toutes les applications industrielles. Ils sont notamment applicables à la fabrication de feuilles, films, câbles électriques, corps creux, matériaux cellulaires, articles moulés par les techniques de calandrage, extrusion, extrusion-soufflage, injection ainsi qu'à la confection de revêtements enduits et articles moulés par toutes techniques de mise en oeuvre des plastisols et des organosols telles qu'enduction, moulage par rotation, trempage, projection. Les copolymères selon l'invention préparés par polymérisation en suspension sont notamment utilisables comme résines de charge pour la préparation des plastisols et des organosols. Les copolymères selon l'invention d'indice de viscosité supérieur à 200 ml/g permettent d'obtenir des articles présentant un aspect de surface mat.

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

Selon les exemples 1 à 15 les polymères sont préparés par polymérisation en suspension.

Les exemples 1, 5, 8, 10, 12, 13, 14 et 15 sont donnés à titre comparatif.

Les exemples 2, 3, 4, 6, 7, 9 et 11 sont selon l'invention.

Le taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane d'un polymère à examiner est déterminé à l'aide de la méthode suivante :

Dans une cartouche SOXHLET de 60 ml de capacité on introduit un poids Po, d'environ 1,5 g, du polymère à examiner. Dans un erlenmeyer de 500 ml de capacité associé à la cartouche SOXHLET on introduit 250 ml de tétrahydrofurane et, pour éviter la formation de peroxyde, 0,2 mg d'hydroquinone. Le tétrahydrofurane est chauffé à reflux pendant 48 heures de manière à réaliser une extraction toutes les 4 minutes. Après extraction la moitié du tétrahydrofurane est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis la fraction du polymère dissoute dans le tétrahydrofurane dite "fraction du polymère soluble dans le tétrahydrofurane" est précipitée dans 300 ml de

méthanol. On récupère ladite fraction du polymère sur verre fritté n°4, la sèche à l'étuve à 50°C pendant 2 heures, puis dans un dessiccateur sous vide pendant 12 heures, puis détermine son poids P. Le taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane est donné par le rapport $\frac{Po}{P}$ exprimé en pourcentage.

Po

Le produit noble est défini comme passant au tamis d'ouverture de mailles de 315 µm.

L'indice de viscosité d'un polymère à examiner est déterminé selon la norme internationale ISO 174 sur la fraction du polymère soluble dans le tétrahydrofurane, après dissolution dans le tétrahydrofurane, précipitation dans le méthanol, récupération et séchage de ladite fraction dans les conditions indiquées ci-dessus.

15 EXEMPLES 1 à 15

Dans un réacteur en acier inoxydable, de 25 litres de capacité, muni d'un agitateur de type "Pfaudler", on introduit 12 kg d'eau et 10,4 g d'alcool polyvinylique.

Après réglage de la vitesse d'agitation à 330 tr/min, mise en température à 30°C, fermeture et mise sous vide du réacteur, on introduit dans le réacteur 8 g de peroxydicarbonate de dicétyl, 7 kg de chlorure de vinyle et éventuellement la quantité d'acétate de vinyle indiquée, pour chaque exemple, dans les tableaux 1 et 2.

Selon les exemples 1, 5, 8 et 10 on n'introduit pas de composé polyfonctionnel.

Selon les exemples 2, 3, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14 et 15 on introduit également la quantité de composé polyfonctionnel indiquée, pour chaque exemple, dans les tableaux 1 et 2.

Selon les exemples 2, 3, 6, 7, 9 et 11 le composé polyfonctionnel est le 1, 9 décadiène.

Selon les exemples 12, 13, 14 et 15 le composé polyfonctionnel est le diallylphtalate.

On porte le milieu réactionnel à la température de polymérisation choisie et maintient cette température pendant la durée de la polymérisation.

Selon l'exemple 4, lorsque le polymère formé représente 5 puis 10 % en poids du total polymère plus monomère(s), on introduit une moitié puis l'autre moitié de la quantité du composé polyfonctionnel, le 1,9 décadiène, indiquée dans le tableau 1.

Lorsqu'on observe une baisse de pression de 1 bar, la polymérisation est considérée comme terminée. On dégaze alors le ou les monomères qui n'ont pas réagi et sépare le polymère obtenu du milieu de polymérisation par essorage et séchage, puis isole le produit noble par tamisage.

10 Les tableaux 1 et 2 indiquent également pour chaque exemple:

- la température de polymérisation,
- la durée de polymérisation,
- le taux de transformation de la totalité des monomères,
- le taux pondéral de produit noble,

15 ainsi que, déterminés sur le produit noble,

- l'indice de viscosité,
- le taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane.

T A B L E A U 1

	Exemple comparatif 1	Exemple selon l'invention 2	Exemple selon l'invention 3	Exemple selon l'invention 4	Exemple comparatif 5	Exemple selon l'invention 6	Exemple selon l'invention 7
Acétate de vinyle (g)	-	-	-	-	-	-	-
1,9 décadiène (g)	-	9,1	9,5	11,2	-	14,0	15,8
Température de polymé- risation (°C)	45	45	45	45	52	52	52
Durée de polymérisa- tion (h)	11	12	12	12	8	9	9
Taux de transformation (%)	80	84	80	83	72	86	79
Taux pondéral de produit noble (%)	97	98	98	98	98	99	98
Indice de viscosité (ml/g)	165	255	260	260	125	210	210
Taux pondéral de ma- tière insoluble dans le tétrahydrofurane (%)	1	3	3	4	0	3	5

T A B L E A U 2

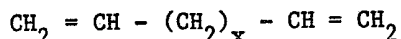
	Exemple comparatif 8	Exemple selon l'invention 9	Exemple comparatif 10	Exemple selon l'invention 11	Exemple comparatif 12	Exemple comparatif 13	Exemple comparatif 14	Exemple comparatif 15
Acétate de vinyle (g)	210	210	-	-	-	-	-	-
1,9 décadiène (g)	-	10,5	-	7,0	-	-	-	-
Diallylphthalate (g)	-	-	-	-	7,0	7,0	8,4	12,6
Température de polymérisation (°C)	45	45	40	40	43	40	40	40
Durée de polymérisation (h)	10	13	17	19	12	16	16	16
Taux de transformation (%)	84	84	80	79	76	80	81	80
Taux pondéral de produit noble (%)	97	99	97	95	97	95	92	88
Indice de viscosité (ml/g)	165	255	180	280	220	235	225	200
Taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane (%)	1	4	1	4	5	4	10	40

Des tableaux 1 et 2 il ressort que :

- les copolymères du chlorure de vinyle préparés dans les exemples selon l'invention présentent un indice de viscosité supérieur à celui des polymères correspondants préparés à température de polymé-
5 risation égale, voire moins élevée, dans les exemples comparatifs.
- le copolymère du chlorure de vinyle préparé à température de polymérisation de 45 °C dans l'exemple 3 selon l'invention présente un indice de viscosité de 260 ml/g et un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane de seulement 3 %.
- 10 - le copolymère du chlorure de vinyle préparé à température de polymérisation de 40°C dans l'exemple 11 selon l'invention présente un indice de viscosité de 280 ml/g et un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane de seulement 4 %.
- 15 - le copolymère du chlorure de vinyle préparé à température de polymérisation de 40°C dans l'exemple 11 selon l'invention présente à la fois un indice de viscosité supérieur et un taux pondéral de matière insoluble dans le tétrahydrofurane inférieur ou au plus égal à celui des polymères correspondants préparés à la même température de polymérisation dans les exemples comparatifs 13, 14 et 15.

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

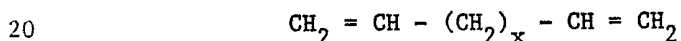
1. Copolymères du chlorure de vinyle comprenant une composition monomère à base de chlorure de vinyle et au moins un composé polyfonctionnel caractérisés par le fait que ledit composé polyfonctionnel est un alcadiène de formule :



dans laquelle x est un nombre entier de 1 à 25 et que lesdits copolymères comprennent en moles de 99 à 99,99 % et de préférence de 99,5 à 99,99 % de ladite composition monomère à base de chlorure de vinyle et de 0,01 à 1 % et de préférence de 0,01 à 0,5 % dudit composé polyfonctionnel.

2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que le composé polyfonctionnel est le 1,9 décadiène.

3. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on réalise une polymérisation radicalaire de 99 à 99,99 % et de préférence de 99,5 à 99,99 % en moles d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle et de 0,01 à 1 % et de préférence de 0,01 à 0,5 % en moles d'au moins un alcadiène de formule :



dans laquelle x est un nombre entier de 1 à 25.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en suspension.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un mélange réactionnel comprenant de l'eau, une composition monomère à base de chlorure de vinyle, l'alcadiène, un agent de stabilisation et au moins un initiateur de polymérisation organosoluble et que le mélange réactionnel, soumis à agitation, est chauffé sous pression autogène.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en masse.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en émulsion.

8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la polymérisation est réalisée en microsuspension.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé par le fait que l'alcadiène est mis en oeuvre au début de la polymérisation.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé par le fait que l'alcadiène est mis en oeuvre au cours de la polymérisation, avant que le polymère formé représente 20 % en poids du total polymère plus monomère(s).