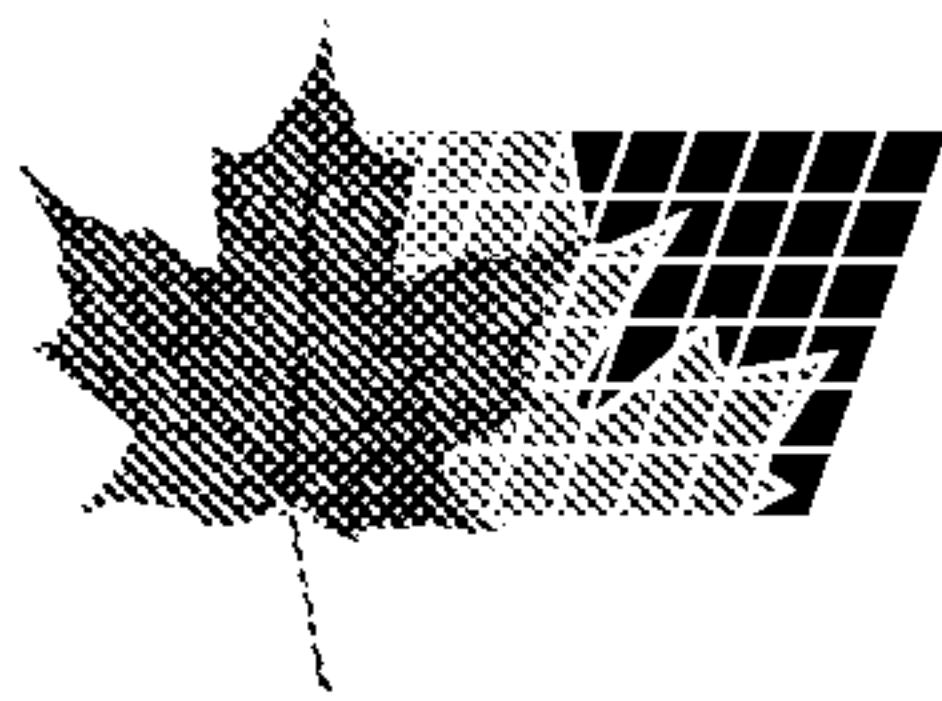




(11) (21) (C) **2,061,585**
(22) 1992/02/20
(43) 1992/08/22
(45) 2000/08/01

(72) Mailhos-Lefievre, Valérie, FR

(72) Nogues, Pierre, FR

(73) ELF ATOCHEM, S.A., FR

(51) Int.Cl.⁵ C08F 2/22

(30) 1991/02/21 (91 02 076) FR

(54) **PROCEDE DE PREPARATION DE (CO)POLYMERES
SOLUBLES DANS LEURS COMPOSITIONS
(CO)MONOMERES**

(54) **PROCESS FOR THE PREPARATION OF (CO)POLYMERS
SOLUBLE IN THEIR (CO)MONOMER COMPOSITIONS**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation de (co)polymères solubles dans leurs compositions (co)monomères par polymérisation en émulsion suspendue ainsi que les produits obtenus selon ce procédé. Tout particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation de (co)polymères solubles dans leur composition (co)monomère par polymérisation en émulsion suspendue, caractérisé en ce que les (co)polymères sont insolubles dans la phase organique mise en oeuvre constituée de composition (co)monomère et de non-solvant(s).



PRECIS DE LA DIVULGATION

La présente invention concerne un procédé de préparation de (co)polymères solubles dans leurs compositions (co)monomères par polymérisation en émulsion suspendue ainsi que les produits obtenus selon ce procédé. Tout particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation de (co)polymères solubles dans leur composition (co)monomère par polymérisation en émulsion suspendue, caractérisé en ce que les (co)polymères sont insolubles dans la phase organique mise en oeuvre constituée de composition (co)monomère et de non-solvant(s).

PROCEDE DE PREPARATION DE (CO) POLYMERES SOLUBLES
DANS LEURS COMPOSITIONS (CO)MONOMERES

L'invention, objet de la présente demande, concerne un procédé de préparation de polymères ou de copolymères, essentiellement de type acrylique, méthacrylique ou styrénique, solubles dans leurs compositions monomères ou comonomères par polymérisation en émulsion suspendue du ou des monomères correspondants.

10 Par polymérisation en émulsion suspendue, on entend une polymérisation, en présence d'un système amorceur dont au moins l'un des constituants est hydrosoluble, d'au moins un monomère dans une phase aqueuse dispersée sous forme finement divisée dans ledit monomère.

D'une manière générale, la polymérisation en émulsion suspendue peut être mise en oeuvre dans le cas où le ou les monomères peuvent être polymérisés en émulsion puisque la polymérisation a lieu au sein de la phase aqueuse discontinue et est alimentée par dissolution progressive du monomère, qui
20 forme la phase continue du milieu réactionnel.

Suivant la solubilité ou l'insolubilité du (co)polymère (formé dans la phase aqueuse sous la forme d'un latex) dans la phase (co)monomère, on distingue deux cas:

* Dans le cas où le (co)polymère est insoluble dans sa composition (co)monomère, (par exemple : cas du PVC et du PAN) le polymère précipite et reste dans la gouttelette des grains d'allure sphérique. Ce cas est décrit dans les demandes de brevets français FR 2 029 247, FR 2 070 251 FR 2 070 922 et FR 2 612 520.

30 * Dans le cas où le (co)polymère est soluble dans la phase (co)monomère, le produit de la réaction est un mélange d'une solution de (co)polymère dans sa composition (co)monomère et de la phase aqueuse d'amorçage. La récupéra-

tion du polymère passe alors par un traitement coûteux dudit mélange (précipitation, séchage...). Conformément à la présente invention, pour éviter le passage en solution du polymère formé dans la phase monomère, on ajoute à ladite phase (co)monomère un ou plusieurs non-solvants du (co)polymère, miscibles avec le ou les monomère(s).

10 Ce procédé permet l'obtention de (co)polymères formés de particules dont le diamètre moyen est, en général, compris entre 0,1 et 2000 μm , la porosité, évaluée par une valeur de prise de plastifiant à température ambiante, en général, comprise entre 2 et 200 g de dioctylphtalate (DOP) pour 100 g de résine, et la masse volumique apparente en général comprise entre 0,10 et 1,0 g/cm³.

20 Dans le cas de la polymérisation en suspension, l'utilisation de systèmes colloïdaux est nécessaire pour obtenir des grains de morphologie et de granulométrie désirées alors que le procédé, objet de la présente invention, permet l'obtention de grains de granulométrie comparable, sans utiliser de système tensio-actif; ceci abaisse, d'une part, le prix du produit et, d'autre part, améliore la propreté de la résine et celle des eaux de polymérisation. En outre, en faisant varier le rapport initial de la phase aqueuse sur la phase organique (composition (co)monomère et non-solvant(s)), il est possible d'influer sur la porosité finale de la résine: par exemple, pour un rapport volumique initial de la phase aqueuse par rapport à la phase organique d'environ 10%, on obtient des grains vitreux comparables à ceux obtenus en suspension; pour un rapport volumique initial phase aqueuse/phase organique de plus de 60%, on obtient des grains de grande porosité.

La présente invention concerne un procédé de préparation de (co)polymère du type acrylique, méthacrylique ou styrénique solubles dans leur composition (co)monomère du type acrylate d'alkyle, méthacrylate d'alkyle, styrénique ou acétate par polymérisation en émulsion suspendue, caractérisé en ce que:

10 - on effectue la polymérisation en présence d'un système amorceur, dont au moins l'un des constituants est hydrosoluble d'au moins un monomère dans une phase aqueuse dispersée sous forme finement divisée dans ledit monomère et que les (co)polymères sont insolubles dans la phase organique mise en oeuvre constituée de composition (co)monomères et de non-solvant(s).

L'invention concerne en outre les polymères et copolymères obtenus par la mise en oeuvre du procédé ci-dessus.

20 De préférence, selon le procédé de l'invention, on disperse la phase aqueuse, contenant au moins un des amorceurs, dans la phase organique constituée de la composition (co)monomère et du ou des non-solvant(s) et on réalise la polymérisation de ladite composition. Le volume d'eau mis en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention peut être généralement compris entre 1 et 100% et de préférence entre 10 et 80% du volume de la phase organique. La quantité d'eau représente, en général, avantageusement au moins 1% et de préférence au moins 10% par rapport au volume de la composition (co)monomère et des non-solvants.

30 Selon une première variante du procédé de l'invention, après préparation de la solution aqueuse moins une partie du système amorceur, on réalise une dispersion finement divisée de celle-ci dans la phase organique préalablement homogénéisée contenant le(s) monomère(s) et le(s) non-solvant(s), puis soumet le milieu réactionnel ainsi préparé à des conditions de polymérisation en un seul stade réalisé sous agitation modérée. La dispersion peut être obtenue, à titre d'exemple, par une

agitation cisailante forte ou bien par l'utilisation d'une buse d'injection permettant d'envoyer directement la solution aqueuse dans la composition organique.

10 Selon une deuxième variante du procédé de l'invention, on réalise en un premier stade conjointement l'opération de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique et l'opération de début de polymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence élevée, jusqu'à un taux de conversion compris généralement entre 1 et 50% et de préférence entre 3 et 25%. Une fois ce taux de conversion atteint, on ajoute éventuellement au milieu réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) complémentaire, identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours du premier stade, puis soumet le milieu réactionnel au cours d'un deuxième stade à une polymérisation sous agitation lente, restant cependant suffisante pour éviter la réagglomération des grains en cours d'évolution.

20

30 Selon une troisième variante du procédé de l'invention, on réalise, en une première étape, dans un appareil dit prépolymériseur, conjointement les opérations de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la composition (co)monomère et les non-solvant(s), c'est-à-dire la phase organique, et de prépolymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence élevée, jusqu'à un taux de conversion généralement compris entre 1 et 30% et de préférence de 3 à 15% puis on soumet en une deuxième étape le milieu réactionnel à une polymérisation finale sous agitation lente, restant cependant suffisante pour éviter la réagglomération des grains en cours d'évolution.

Selon cette troisième variante du procédé de l'invention, on peut, entre les deux étapes, ajouter au milieu réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) _____

complémentaire identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours de la première étape. L'addition au milieu réactionnel de ladite composition (co)monomère et de(s) non-solvant(s) (phase organique) complémentaire peut être effectuée avant, pendant et/ou après le transfert du milieu réactionnel dans le polymériseur.

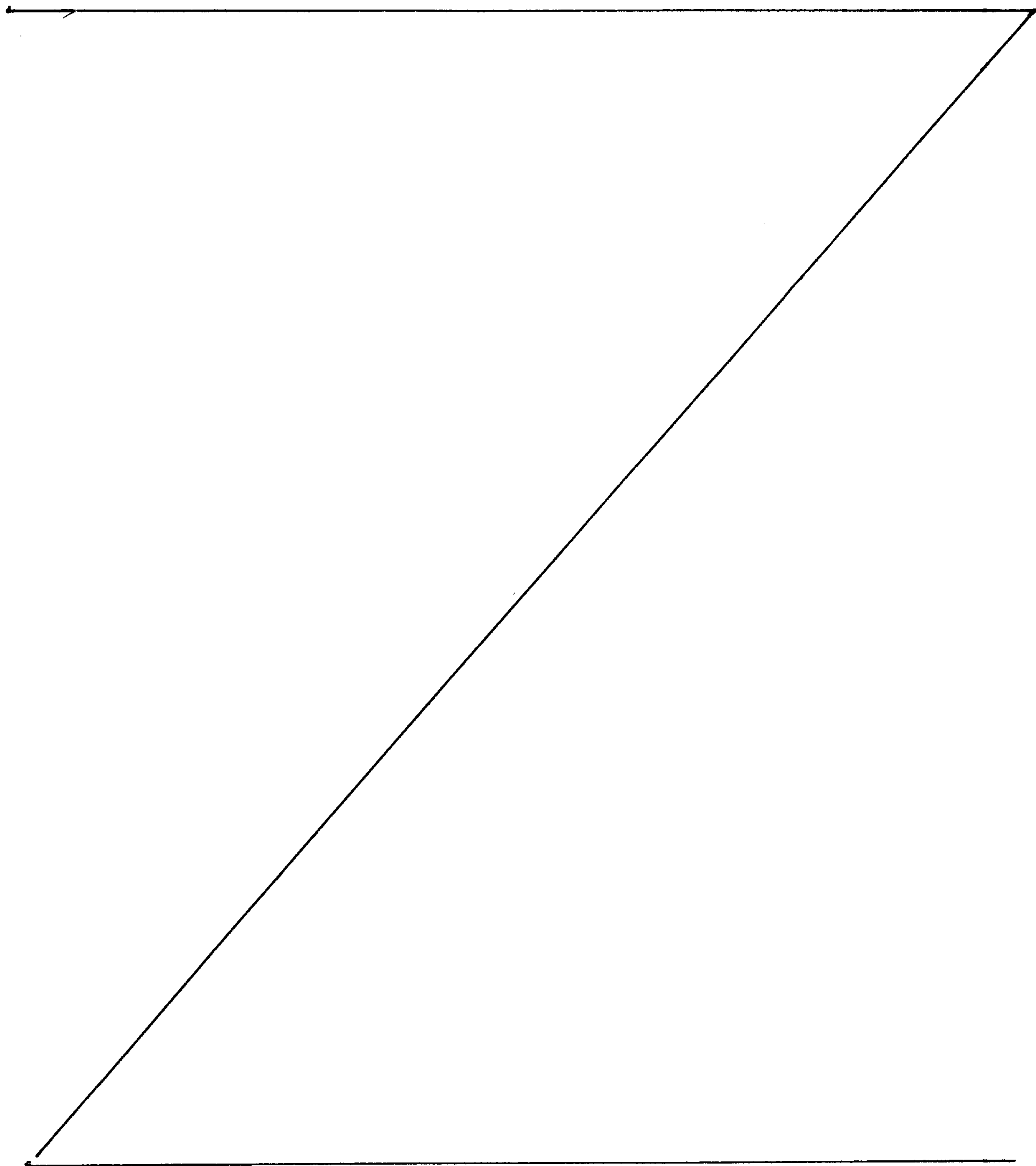
On peut également effectuer une opération préliminaire de dispersion selon l'invention, sous forme finement divisée
10 d'une solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique constituée de composition (co)monomère et de non-solvant(s), puis réaliser la mise en solution de la partie complémentaire du système amorceur dans une composition de (co)monomère et de non-solvant(s) conjointement avec une opération de polymérisation en un ou deux stades, ou avec une opération de prépolymérisation suivie d'une polymérisation finale.

On peut également, dans le cas où l'on utilise un système amorceur composé de plusieurs constituants solubles
20 dans l'eau, introduire séparément les solutions aqueuses desdits constituants dans le milieu réactionnel à divers stades du processus de polymérisation.

Le procédé de l'invention peut également être mis en oeuvre en continu, notamment selon les techniques décrites dans les demandes de brevet français référencés ci-avant (FR 2, 070,251 et FR 2, 070, 922).

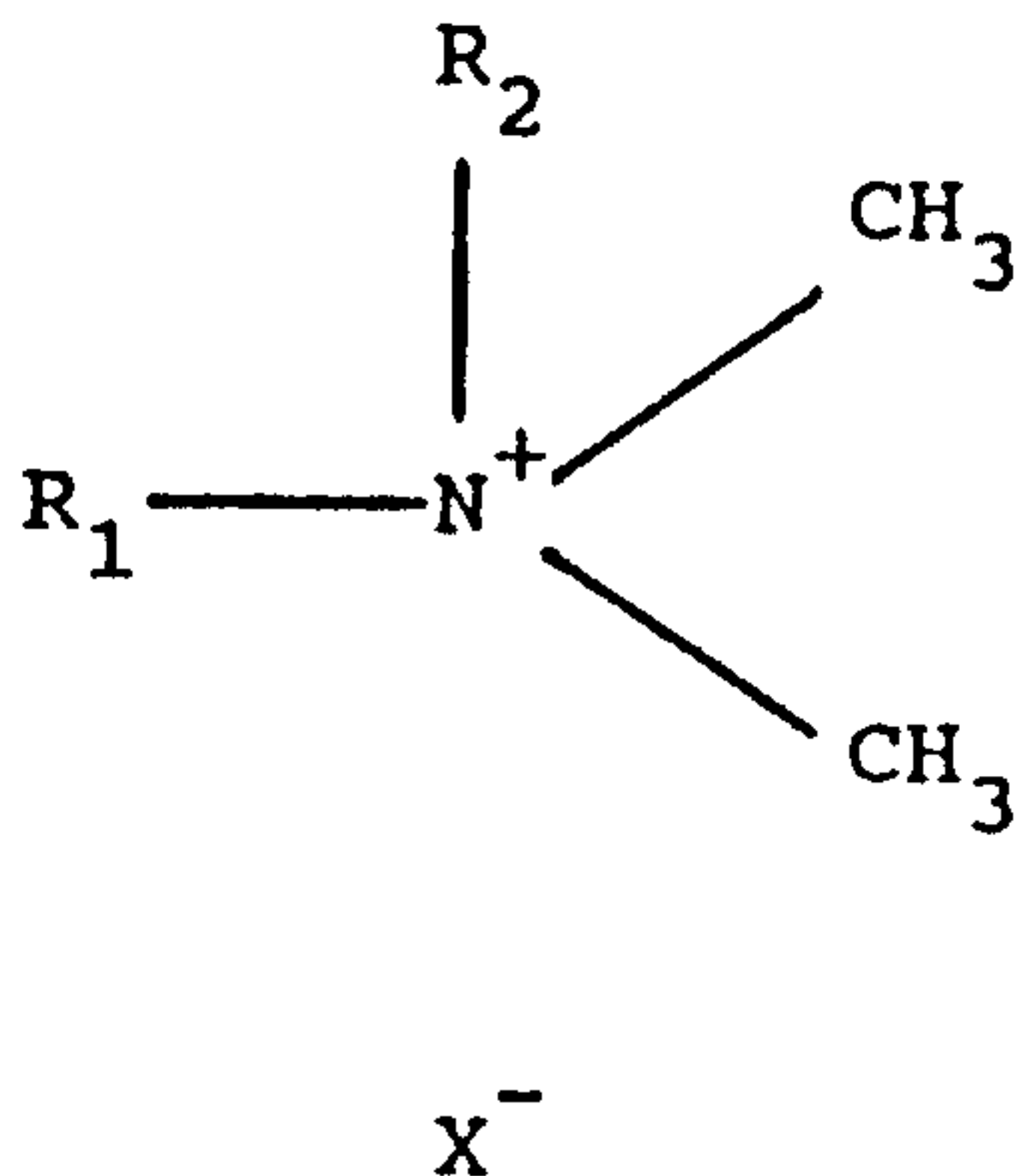
Selon le procédé de l'invention, on peut introduire au moins un émulsifiant et/ou un agent de suspension dans le milieu réactionnel, le plus généralement par l'intermédiaire de
30 la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur. Dans le cas de la préparation de (co)polymères à base de méthacrylate de méthyle (MAM), de diamètre moyen des particules supérieur à environ 10 μm , le procédé de l'invention conduit, en

l'absence d'émulsifiant, à des résines également de forme sensiblement sphérique dont la forme des particules est sensiblement sphérique et, en présence d'émulsifiant, toutes choses égales par ailleurs, à des résines, également de forme sensiblement sphérique, dont les particules présentent une granulométrie plus resserrée.



Parmi les émulsifiants susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer, à titre d'exemple, les émulsifiants :

- de type cationique tels que les sels d'ammonium quaternaire de préférence ceux de formule générale



R_1 et R_2 étant des radicaux aliphatiques ou aromatiques et X un halogène,

- de type anionique tels que les savons d'acide gras, les alkylsulfates alcalins, les alkylsulfonates alcalins, les alkylarylsulfonates alcalins, les alkylsulfosuccinates alcalins, les alkylphosphates alcalins,
- de type non ionique tels que les polycondensats d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène sur divers composés organiques hydroxylés tels que les alcools gras et les nonylphénols, lesdits émulsifiants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les agents de suspension susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer, à titre d'exemple, les alcools polyvinyliques, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, la carboxycellulose, les gélatines.

Le taux d'émulsifiant et/ou d'agent de suspension éventuellement mis en oeuvre est généralement de 0 à 2% et de préférence de 0 à 0,5% en poids par rapport à la phase organique.

Pour une bonne mise en oeuvre du procédé de l'invention on utilise un système amorceur dont au moins l'un des constituants est insoluble dans la phase organique du milieu réac-

tionnel, le ou lesdits constituants devant être solubles dans la phase aqueuse.

Parmi les systèmes amorceurs susceptibles d'être mis en oeuvre on peut citer à titre d'exemple : les persels, le peroxyde d'hydrogène, les persels ou le peroxyde d'hydrogène associés à un réducteur minéral ou organique tel que sels de métaux à plusieurs valences et notamment de fer et de cuivre, rongalite, bisulfites, métabisulfites, thiosulfates, sulfinates, acide ascorbique, oses et autres ; des systèmes dont l'un des composants est soluble dans la phase organique et légèrement soluble dans l'eau, l'autre composant étant soluble dans l'eau et insoluble dans la phase organique, systèmes parmi lesquels on peut citer : des systèmes formés d'oxydants tels les peroxydes, notamment le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, les hydroperoxydes, tels ceux de cumène et de tertibutyle activés par des réducteurs tels les sels de métaux à plusieurs valences, notamment de fer ou de cuivre, et plus spécialement par des sels tels que bisulfites, métabisulfites, thiosulfates, sulfinates, ou des réducteurs organiques tels l'acide ascorbique, les oses et autres, des systèmes formés de composants réducteurs, solubles dans la phase organique et peu solubles dans l'eau tels la benzoïne, les acétylacétonates et de composants oxydants, d'activation, insolubles dans la phase organique et solubles dans l'eau tels les persels ou le peroxyde d'hydrogène.

Le système amorceur représente généralement de 0,01 à 1% et de préférence de 0,02 à 0,1 % en poids par rapport au(x) (co)monomère(s) mis en oeuvre. Le système amorceur représente généralement de 0,01 à 5% et de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids par rapport à l'eau de la solution aqueuse.

Par ailleurs, on peut ajouter dans la phase aqueuse, outre des systèmes amorceur et tensio-actif, au moins un produit hydrosoluble. A titre d'exemple de produit hydrosoluble, on peut citer un sel minéral, tel que le chlorure de calcium, un composé organique tel que le bleu de méthylène ou bien encore un monomère hydrosoluble, tel que l'acide acrylique.

La quantité de produit(s) hydrosoluble(s) représente généralement de 0,001 à 50% et de préférence de 0,05 à 10% en poids par rapport à l'eau de la solution aqueuse.

On peut également ajouter dans ladite phase aqueuse au moins un produit limiteur de chaîne. A titre d'exemple, on peut citer un mercaptan, tel que le laurylmercaptan ou le mercaptoéthanol. La quantité de limiteur(s) de chaîne représente généralement de 0,01 à 5% en poids, et de préférence, de 0,05 à 1% en poids par rapport au(x)

10 (co)monomère(s)

Les (co)monomères mis en oeuvre selon l'invention présentent une certaine solubilité dans la phase aqueuse finement dispersée précédemment définie.

En général, leur solubilité dans l'eau à 20°C est supérieure à 0,001 g/l. A titre d'exemple, la solubilité dans l'eau à 20°C du MAM est égale à 16 g/l et celle du styrène à 70°C est égale à 0,16 g/l.

Préférentiellement, une composition dont l'un au moins des monomères suivant est utilisé dans le procédé de la présente invention: les acrylates d'alkyle, tels que l'acrylate de butyle et de méthyle; les méthacrylates d'alkyle, tels que le méthacrylate de méthyle; les styréniques, tels que le styrène et les acétates, tels que l'acétate de vinyle et les autres monomères vinyliques pourvu que le (co)polymère formé soit insoluble dans la phase organique et que les non-solvants utilisés soient miscibles entre eux et avec les (co)monomères.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, on utilise une composition (co)monomère choisie dans le groupe constitué par le méthacrylate de méthyle ou le styrène pris isolément ou une composition à base de méthacrylate de méthyle et d'acétate de vinyle.

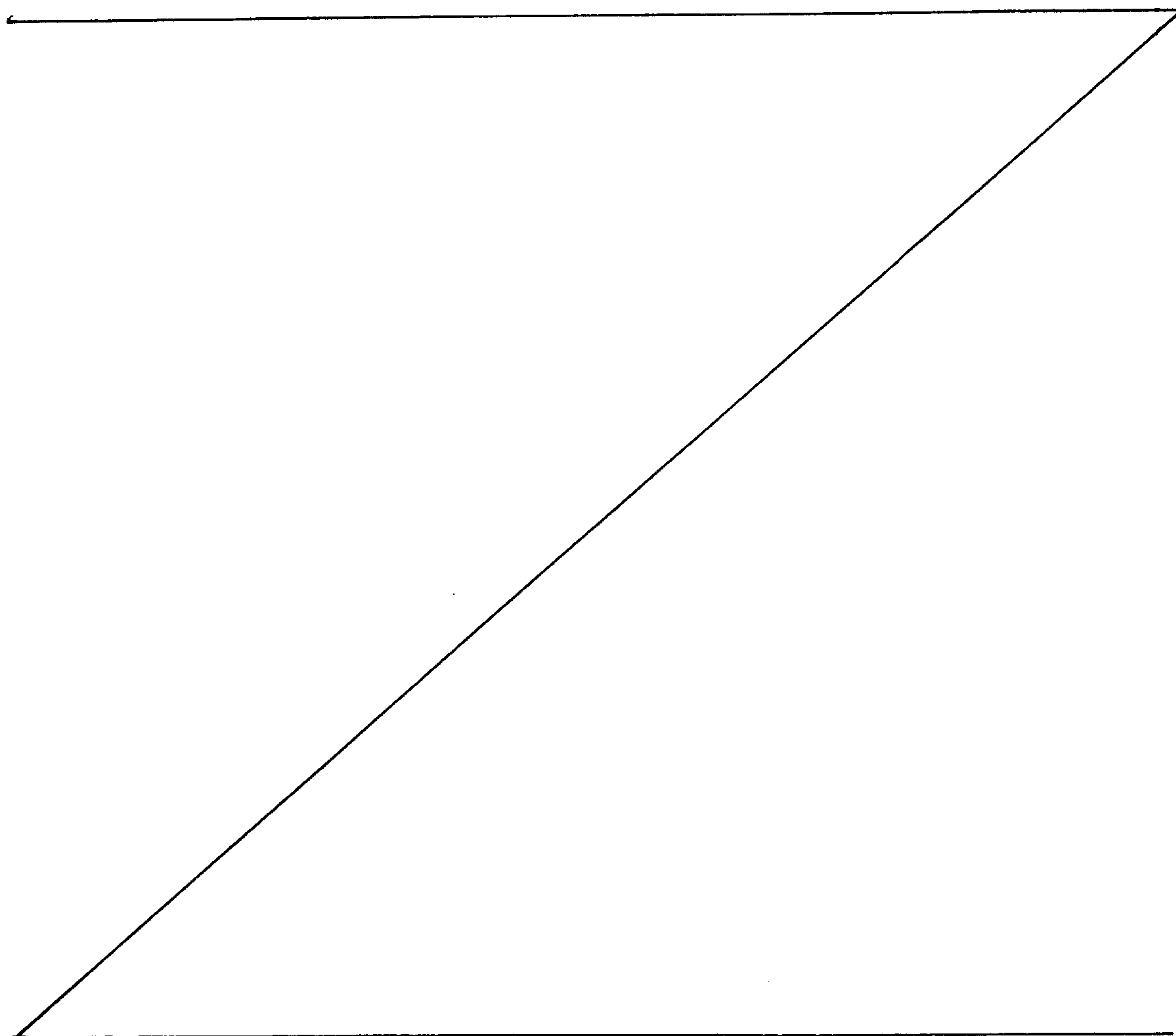
Le mélange homogène (co)monomères et non-solvant(s) peut

7a

être notamment réalisé directement dans le réacteur de polymérisation ou bien dans un autre mélangeur, selon l'une ou l'autre des variantes précédemment décrites. Le volume de non-solvant(s) utilisé est en général compris entre 5 et 95% et de préférence entre 10 et 70% du volume de la composition (co)monomère.

Les (co)polymères formés, et ce à n'importe quel stade du procédé, objet de l'invention, sont solubles dans leur composition (co)monomère, mais sont insolubles dans le
10 mélange de non-solvant(s) et de (co)monomères qui n'a pas réagi, i.e, la phase organique.

A titre d'exemple de (co)polymères et de non-solvant(s) selon l'invention on peut citer:



- le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), non soluble dans un mélange contenant du méthacrylate de méthyle et de 5 à 95 % et de préférence de 10 à 75% en volume de non-solvant tel que l'hexane.

5 - le polystyrène, non soluble dans un mélange contenant du styrène et de 5 à 95 % et de préférence de 10 à 75% en volume de non-solvant tel que l'éthanol.

10 - les copolymères obtenus à partir d'une composition comonomère de méthacrylate de méthyle et de 0,5 à 30 % et de préférence de 0,5 à 15 % en poids d'acétate de vinyle et contenant de 5 à 95% et de préférence de 10 à 75% en volume par rapport à la composition comonomère, de non-solvant, tel que le méthanol.

15 Les réactions de polymérisation selon l'invention peuvent être réalisées selon une large échelle de température, généralement comprise entre 0 et 200°C et de préférence entre 50 et 100°C. Toutefois, on peut également envisager de réaliser des opérations de polymérisation à des températures inférieures ou égales à 0°C en ajoutant préalablement à la solution aqueuse
20 d'au moins une partie du système amorceur devant être dispersée au moins un agent antigel tel que notamment du chlorure de calcium, ou un polyalcool.

Dans le réacteur, le (co)polymère formé, selon le procédé de l'invention, se trouve en suspension dans une phase liquide
25 constituée de non-solvant(s), de composition (co)monomère qui n'a pas réagi et éventuellement d'eau. Pour récupérer le (co)polymère sous forme pulvérulente, on élimine la phase liquide. En fonction du diamètre des particules de (co)polymère obtenues et de la nature dudit mélange, différentes variantes
30 peuvent être mises en oeuvre.

Parmi les procédés de récupération des particules de (co)polymère sous forme pulvérulente, on peut citer :

- la vidange de la suspension suivie d'une décantation puis d'un séchage,

35 - la vidange puis l'atomisation des particules (dans le cas de particules de diamètre moyen inférieur environ à 10 μm),

- le dégazage sous agitation puis tirage sous vide, et enfin le séchage dans le réacteur.

On peut également effectuer des opérations de coagulation, d'essorage, de filtration et/ou d'écaillage.

5 Le (co)polymère pulvérulent est ensuite généralement soumis à une opération de tamisage, visant à isoler le produit noble défini comme passant à travers un tamis d'ouverture de mailles donnée, choisie en fonction du diamètre moyen de particules que l'on cherche à obtenir et de l'utilisation à
10 laquelle ledit produit est destiné.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

. La masse volumique apparente des (co)polymères est déterminée selon la norme NFT 51-003 (méthode A)

15 . La prise de plastifiant à température ambiante des (co)polymères est déterminée selon la norme NFT 51-782.

. Le pourcentage pondéral de refus 315 μm est mesuré après passage de la résine dans un tamis d'ouverture de mailles de 315 μm .

20 **EXEMPLE 1 :**

Dans un réacteur vertical en verre de 1 l, muni d'un agitateur à double turbine à six pales plates tournant à 500 trs/mn et d'un déflecteur, on introduit, après mise sous vide 186 g de méthacrylate de méthyle (MAM) stabilisé par 0,0015% en
25 poids de l'éther monométhylque de l'hydroquinone et 198g de n-hexane. On ajoute ensuite une solution aqueuse constituée de 0,8 g de persulfate de potassium dans 152,5 g d'eau et on remet sous vide pendant 1 mn.

30 La température du milieu est portée à 70°C en 40 mn puis maintenue constante.

Après 2 h de polymérisation à 70°C suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante, le produit obtenu qui se trouve sous la forme d'une suspension de polymère dans le non-solvant et le monomère résiduel est vidangé et séché dans
35 une étuve à 80°C. On recueille 170g de polyméthacrylate de méthyle(PMMA) sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 2 (Comparatif):

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1 à l'exception de l'ajout de non-solvant (n-hexane).

Le produit formé au cours de la polymérisation est une
5 pâte dont la viscosité augmente avec le taux de transformation. Cette pâte visqueuse et collante n'est pas directement vidangeable du réacteur.

EXEMPLE 3 :

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont
10 les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que le n-hexane est remplacé par 234g de cyclohexane. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 182 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 4 :

15 L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que le n-hexane est remplacé par 212 g de décaline. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 134 g de PMMA sous forme pulvérulente.

20 **EXEMPLE 5 :**

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que le rapport MAM/non-solvant est diminué de moitié pour un même taux de remplissage du réacteur. On ajoute donc 130 g de MAM et 277 g
25 de n-hexane puis 5,5 g de persulfate de potassium dans 105 g d'eau. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 96 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 6 :

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont
30 les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que le rapport eau/MAM est diminué de moitié. On ajoute donc 232 g de MAM et 247 g de n-hexane puis 9,9 g de persulfate de potassium dans 100 g d'eau. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 202 g de PMMA sous forme pulvérulente.

35 **EXEMPLE 7 :**

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que le rapport eau/MAM est multiplié par deux. On ajoute donc 186 g de MAM et

198 g de n-hexane puis 8 g de persulfate de potassium dans 305 g d'eau. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 173 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 8 :

5 L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que la vitesse d'agitation est diminuée de moitié (250 trs/mn). Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 146 g de PMMA sous forme pulvérulente.

10 **EXEMPLE 9 :**

L'appareillage est le même que dans l'exemple 1. Dans le réacteur, dont la vitesse du mobile d'agitation est de 500 trs/mn, on introduit, après mise sous vide, 186 g de MAM et 198 g de n-hexane. On ajoute ensuite une solution préalablement
15 homogénéisée contenant 0,8 g de persulfate de potassium et 0,46 g de dodécylbenzène sulfonate dans 152,5 g d'eau. On remet sous vide pendant 1 mn. La température du milieu est portée à 70°C en 40 mn et est maintenue constante. Après 2 h de polymérisation à 70°C, puis refroidissement jusqu'à la température
20 ambiante, le produit obtenu, qui se trouve sous la forme d'une suspension de polymère dans le non-solvant et le monomère résiduel, est vidangé et séché dans une étuve à 80°C. On recueille 176 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 10 :

25 L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 9, à ceci près que la quantité de dodécylbenzènesulfonate mis en oeuvre est de 0,15 g. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 179 g de PMMA sous forme pulvérulente.

30 **EXEMPLE 11 :**

L'appareillage et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 9, à ceci près que le dodécylbenzènesulfonate est remplacé par 1 g de colloïde éthyl-hydroxyéthyl cellulose. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et
35 séchage, on recueille 177 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 12 :

L'appareillage et les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 9, à ceci près que le dodécylbenzène-

sulfonate est remplacé par 1 g de colloïde alcool polyvinylique solide de taux d'hydrolyse 72,5% et de masse moléculaire molaire en poids 35 000. Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 170 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 13 :

L'appareillage et les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 1, à ceci près que l'on ajoute également dans la phase aqueuse 0,56 g de laurylmercaptan. Après 2 h
10 de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 171 g de PMMA sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 14 (Comparatif) :

A titre de comparaison, on mesure les différentes caractéristiques d'une résine de PMMA fabriquée en suspension et commercialisée par la Société ALTULOR pour fabriquer des plaques extrudées, elles-mêmes commercialisées sous la marque ALTULEX*.

EXEMPLE 15 :

L'appareillage est le même que dans l'exemple 1. Dans le
20 réacteur, dont la vitesse du mobile d'agitation est de 500 trs/mn, on introduit, après mise sous vide, 169 g de MAM, 18,5 g d'acétate de vinyle et 198 g de n-hexane. On ajoute ensuite une solution de 0,8 g de persulfate de potassium et 0,25 g de métabisulfite de potassium dans 152,5 g d'eau et on remet sous vide pendant 1 mn. La température du milieu est portée à 55°C en 40 mn et est maintenue constante. Après 2 h de polymérisation à 55°C, puis refroidissement jusqu'à la température ambiante, on vidange le produit qui se trouve sous la forme d'une suspension de copolymère dans le non-solvant et les
30 comonomères résiduels. Le produit est séché dans une étuve à 60°C. On recueille 160 g de copolymère méthacrylate de méthyle/acétate de vinyle sous forme pulvérulente.

EXEMPLE 16 :

L'appareil et les conditions de polymérisation sont les mêmes que dans l'exemple 1 mais le monomère utilisé est le styrène (181 g). Après 2 h de polymérisation à 70°C, vidange et séchage, on recueille 18,1 g de polystyrène.

* marque de commerce

Les caractéristiques des procédés et des produits de chacun des exemples ci-dessus sont reprises dans le Tableau 1.

5

TABLEAU 1/3

10

15

20

25

30

N° EX	NATURE		RAPPORT PONDERAL INITIAL	
	COMPOSITION	NON-SOLVANT	NON SOLVANT/ COMPOSITION (CO) MONOMERE	EAU/ COMPOSITION (CO) MONOMERE
1	MAM	N-hexane	1,06	0,82
2	MAM	N-hexane	0	0,82
3	MAM	cyclohexane	1,26	0,82
4	MAM	décaline	1,14	0,82
5	MAM	N-hexane	2,13	0,82
6	MAM	N-hexane	1,06	0,43
7	MAM	N-hexane	1,06	1,64
8	MAM	N-hexane	1,06	0,82
9	MAM	N-hexane	1,06	0,82
10	MAM	N-hexane	1,06	0,82
11	MAM	N-hexane	1,06	0,82
12	MAM	N-hexane	1,06	0,82
13	MAM	N-hexane	1,06	0,82
14	MAM			?
15	MAM/ACETATE DE VINYLE	N-hexane	1,06	0,81
16	STYRENE	N-hexane	1,09	0,84

2061585

TABLEAU 2/3

5	N°	ADDITIFS	VITESSE D'AGITATION (trs/mn)	TAUX DE CONVERSION %
10	1	/	500	91
	2	/	500	
	3	/	500	97,8
	4	/	500	72
	5	/	500	73,8
15	6	/	500	87
	7	/	500	93
	8	/	500	78,5
	9	dodécylbenzène sulfonate	500	94,6
	10	dodécylbenzène sulfonate	500	96,2
20	11	éthylhydroxy éthylcellulose	500	95,2
	12	alcool polyvinylique	500	91,4
	13	laurylmercaptan	500	91,9
25	14	?	?	?
	15	/	500	85,3
	16	/	500	10

TABLEAU 3/3

5

	N° EX	MASSE VOLUMIQUE APPARENTE	PRISE DE PLASTIFIANT A TEMPERATURE AMBIANTE	POURCENTAGE PONDERAL DU REFUS A
		(g/cm ³)	(g DOP/100 g de résine)	315 µm
10	1	450	11	5
	2			
	3		12	79
	4		30	5
	5		26	85
15	6		5	77
	7		44	49
	8		15	86
	9		5	25
	10		80	92
20	11	350	7	90,5
	12		6	82
	13		8	85,5
	14		2	98
	15		31	35,5
25	16	780	5	5

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de (co)polymères du type acrylique, méthacrylique ou styrénique solubles dans leur composition (co)monomère du type acrylate d'alkyle, méthacrylate d'alkyle, styrénique ou acétate par polymérisation en émulsion suspendue, caractérisé en ce que:

10 - on effectue la polymérisation en présence d'un système amorceur, dont au moins l'un des constituants est hydrosoluble, d'au moins un monomère dans une phase aqueuse dispersée sous forme finement divisée dans ledit monomère et que les (co)polymères sont insolubles dans la phase organique mise en oeuvre constituée de composition (co)monomères et de non-solvant(s).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise d'abord, après préparation de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur, une dispersion finement divisée de celle-ci dans la phase organique préalablement homogénéisée, puis on soumet le milieu réactionnel ainsi préparé à des conditions de polymérisation en un seul stade réalisé sous agitation modérée.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise en un premier stade conjointement les opérations de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique et de début de polymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence élevée, jusqu'à un taux de conversion compris entre 1 et 50%, puis on soumet le milieu réactionnel au cours d'un deuxième stade à une polymérisation sous agitation lente, restant cependant suffisante pour éviter la réagglomération des grains en cours d'évolution.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise en un premier stade conjointement les opérations de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique et de début de polymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence élevée, jusqu'à un taux de conversion compris entre 3 et 25%, puis on soumet le milieu réactionnel au cours d'un deuxième stade à une polymérisation sous agitation lente, restant cependant suffisante pour
10 éviter la réagglomération des grains en cours d'évolution.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on ajoute en outre, après le premier stade, au milieu réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) complémentaire identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours du premier stade.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute en outre, après le premier stade, au milieu
20 réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) complémentaire identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours du premier stade.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise en une première étape, dans un appareil dit prépolymériseur, conjointement les opérations de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique et de prépolymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence
30 élevée, jusqu'à un taux de conversion compris entre 1 et 30%, puis on soumet en une deuxième étape le milieu réactionnel à une polymérisation finale sous agitation lente, restant cependant suffisante pour éviter la réagglomération des

grains en cours d'évolution.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise en une première étape, dans un appareil dit prépolymériseur, conjointement les opérations de dispersion finement divisée de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur dans la phase organique et de prépolymérisation de celle-ci sous agitation de turbulence élevée, jusqu'à un taux de conversion compris entre 3 et 15%, puis on
10 soumet en une deuxième étape le milieu réactionnel à une polymérisation finale sous agitation lente, restant cependant suffisante pour éviter la réagglomération des grains en cours d'évolution.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'entre les deux étapes on ajoute au milieu réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) complémentaire identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours de la première étape.

20

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'entre les deux étapes on ajoute au milieu réactionnel un mélange de composition (co)monomère et de non-solvant(s) complémentaire identique à/ou différent de celui mis en oeuvre au cours de la première étape.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue une opération préliminaire de dispersion, sous forme finement divisée, d'une solution aqueuse d'au
30 moins une partie du système amorceur dans la phase organique puis on réalise la mise en solution de la partie complémentaire du système amorceur dans la phase organique conjointement avec une opération de polymérisation en un ou

deux stades, ou avec une opération de prépolymérisation suivie d'une polymérisation finale.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans le cas où l'on utilise un système amorceur composé de plusieurs constituants solubles dans l'eau, on introduit séparément les solutions aqueuses desdits constituants dans le milieu réactionnel à divers stades du processus de polymérisation.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on introduit dans le milieu réactionnel au moins un émulsifiant choisi dans le groupe formé par les émulsifiants de type cationique, de type anionique et de type non-ionique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on introduit l'émulsifiant par l'intermédiaire de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur.

20

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on introduit dans le milieu réactionnel, au moins un émulsifiant choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire, les savons d'acides gras, les alkylsulfates alcalins, les alkylsulfonates alcalins, les alkylarylsulfonates alcalins, les alkylsulfosuccinates alcalins, les alkylphosphates alcalins, et les polycondensats d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène sur divers composés organiques hydroxylés.

30

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on introduit l'émulsifiant par l'intermédiaire de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on introduit dans le milieu réactionnel au moins un agent de suspension choisi dans le groupe formé par les alcools polyvinyliques, les dérivés de la cellulose et les gélatines.

10 18. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15 ou 16, caractérisé en ce qu'on introduit dans le milieu réactionnel, par l'intermédiaire de la solution aqueuse d'au moins une partie du système amorceur, au moins un agent de suspension choisi dans le groupe constitué par les alcools polyvinyliques, les dérivés de la cellulose et les gélatines.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que les dérivés de la cellulose sont choisis dans le groupe constitué par la méthylcellulose ou la carboxycellulose.

20 20. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16 ou 19, caractérisé par le fait qu'on emploie des (co)monomères dont l'un au moins des monomères est choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'alkyle, les méthacrylates d'alkyle, les monomères styréniques, les acétates pourvu que le (co)polymère formé soit insoluble dans la phase organique et que les non-solvants soient miscibles entre eux et avec les (co)monomères.

30 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'on emploie une composition (co)monomères dont l'un au moins des monomères est choisi dans le groupe constitué par l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le styrène et l'acétate de vinyle, pourvu que le (co)polymère formé soit

insoluble dans la phase organique et que les non-solvants soient miscibles entre eux et avec les (co)monomères.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'on emploie une composition (co)monomères choisie dans le groupe constitué par le méthacrylate de méthyle ou le styrène pris isolément; ou une composition à base de méthacrylate de méthyle et d'acétate de vinyle.

10 23. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 19, 21 ou 22, caractérisé en ce qu'on utilise un système amorceur dont au moins l'un des constituants est insoluble dans la phase organique du milieu réactionnel, le ou lesdits constituants étant solubles dans la phase aqueuse.

20 24. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 19, 21 ou 22, caractérisé en ce qu'on emploie un système amorceur choisi dans le groupe constitué par les persels, le peroxyde d'hydrogène, les persels ou le peroxyde d'hydrogène associés à un réducteur minéral ou organique, les systèmes amorceurs dont l'un des composants est soluble dans la phase organique et légèrement soluble dans l'eau, l'autre composant étant soluble dans l'eau et insoluble dans la phase organique et les systèmes amorceurs formés de composants réducteurs, solubles dans la phase organique et peu solubles dans l'eau, et de composants oxydants, d'activation, insolubles dans la phase organique et solubles dans l'eau.

30 25. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'on emploie un système amorceur choisi dans le groupe formé par les persels, le peroxyde d'hydrogène, les persels ou le peroxyde d'hydrogène associés à un réducteur minéral ou

organique, les systèmes amorceurs dont l'un des composants est soluble dans la phase organique et légèrement soluble dans l'eau, l'autre composant étant soluble dans l'eau et insoluble dans la phase organique et les systèmes amorceurs formés de composants réducteurs, solubles dans la phase organique et peu solubles dans l'eau, et de composants oxydants, d'activation, insolubles dans la phase organique et solubles dans l'eau.

10 26. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 19, 21, 22 ou 25 caractérisé par le fait que le système amorceur représente de 0,01 à 1% en poids par rapport au(x) (co)monomère(s) mis en oeuvre et de 0,01 à 5% en poids par rapport à l'eau de la solution aqueuse.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que le système amorceur représente de 0,02 à 0,1% en poids par rapport au(x) (co)monomère(s) mis en oeuvre et de 0,05 à 1,5% en poids par rapport à l'eau de la solution aqueuse.

20

28. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 19, 21, 22 ou 25, caractérisé en ce qu'on ajoute dans la phase aqueuse au moins un produit hydrosoluble choisi parmi les sels minéraux, les composés organiques et les monomères hydrosoluble.

29. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'on ajoute dans la phase aqueuse au moins un produit hydrosoluble choisi parmi les sels minéraux, les composés organiques et les monomères hydrosolubles.

30