

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 984 331**

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

②1 N° d'enregistrement national : **11 61672**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 F 4/34 (2013.01), C 08 F 2/38, 14/06**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.12.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

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) : DOMPAS DIRK HUGO, JOZEF et  
BODART VINCENT.

⑦3 Titulaire(s) : SOLVAY SA Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION ORGANIQUE D'UN PEROXYDICARBONATE DE DIALKYLE.**

⑤7 Procédé de préparation d'une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S), réalisé au moins en partie en présence du solvant organique liquide (S) et comprenant au moins une étape au cours de laquelle on fait réagir, dans un milieu contenant de l'eau, un halogénoformiate d'alkyle avec un peroxyde inorganique, le solvant organique liquide (S) étant choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

Solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans ce solvant (S) et procédé de préparation d'un polymère dérivé d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés halogénés.

FR 2 984 331 - A1



Procédé de préparation d'une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle

La présente invention concerne des solutions organiques de peroxydicarbonate de dialkyle ainsi qu'un procédé pour les préparer. Elle concerne encore un procédé pour la préparation de polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés halogénés à l'intervention de ces solutions.

Les peroxydicarbonates de dialkyle constituent des initiateurs appréciés pour initier la polymérisation en suspension aqueuse de monomères éthyléniquement insaturés halogénés, et plus particulièrement de monomères éthyléniquement insaturés contenant du chlore, tels que le chlorure de vinyle.

Les peroxydicarbonates de dialkyle à courtes chaînes alkyles, tels que les peroxydicarbonates de diéthyle, de diisopropyle et de dibutyle, constituent des initiateurs particulièrement appréciés du fait de leur activité spécifique élevée aux températures usuelles de polymérisation du chlorure de vinyle. Ils présentent toutefois l'inconvénient d'être instables, de sorte que leur stockage à l'état pur présente des risques très sérieux.

Bien qu'il soit possible de les préparer directement dans le réacteur de polymérisation ("in-situ"), ce procédé n'est pas particulièrement intéressant du point de vue de la productivité puisqu'il est nécessaire de faire précéder chaque cycle de polymérisation par la synthèse "in-situ" de l'initiateur. Ce procédé de préparation "in-situ" de l'initiateur ne permet pas non plus l'alimentation en différé du réacteur, c'est-à-dire l'alimentation du réacteur en cours de polymérisation.

Pour pallier cet inconvénient, on a déjà proposé de préparer, par réaction d'un halogénoformiate d'alkyle avec un composé peroxydé en présence d'eau et d'un solvant non miscible à l'eau (ayant, de préférence, une température d'ébullition inférieure à 100 °C à la pression atmosphérique si on souhaite l'éliminer avant la polymérisation, tel que des hydrocarbures halogénés, le pentane, l'hexane ou le cyclohexane), la quantité juste nécessaire de peroxydicarbonate de dialkyle, en dehors du réacteur de polymérisation (technique communément appelée "ex situ") et immédiatement avant la polymérisation. La solution d'initiateur ainsi obtenue est alors introduite in toto

(phase organique et phase aqueuse) dans le réacteur de polymérisation lequel est ensuite chargé en vue de la polymérisation (document GB-A-1484675). Ce procédé nécessite toujours de produire la quantité juste suffisante d'initiateur immédiatement avant la polymérisation. Ce procédé ne permet par ailleurs pas de disposer d'une solution de peroxydicarbonate de dialkyle qui puisse être stockée en toute sécurité et utilisable à tout moment, notamment pour une alimentation en différé. De plus, soit le solvant présent dans la solution du peroxydicarbonate de dialkyle doit être éliminé avant la polymérisation soit s'il ne l'est pas, il peut conduire à des polymères contenant des impuretés organiques indésirables.

5  
10 Pour pouvoir disposer d'une solution organique de peroxydicarbonate de dialkyle qui soit stockable en toute sécurité et utilisable à tout moment, on a déjà proposé de préparer ladite solution organique en faisant réagir, en milieu aqueux, un halogénoformiate d'alkyle avec la quantité requise d'un peroxyde inorganique, et en séparant ensuite le peroxydicarbonate de dialkyle obtenu par extraction avec un solvant organique insoluble dans l'eau. Des solvants organiques insolubles dans l'eau couramment utilisés sont les hydrocarbures. A titre d'hydrocarbures, on a notamment décrit le xylène, le perchloréthylène, les hydrocarbures saturés perhalogénés (document BE 638304 A1) et l'isododécane (document WO 2007/042313 A2).

15  
20 L'utilisation de ces solvants organiques pour l'extraction du peroxydicarbonate de dialkyle présente toutefois des inconvénients. Il faut les utiliser en quantités relativement élevées parce que, d'une part, ils peuvent ne pas être de très bons solvants des peroxydicarbonates de dialkyle et que, d'autre part, il faut diluer de manière importante la solution organique de peroxydicarbonate de dialkyle pour en assurer la stabilité. Ces composés se retrouvent dès lors sous la forme d'impuretés organiques indésirables dans les polymères halogénés préparés à l'intervention de ladite solution et avec lesquels ils ne sont pas bien compatibles.

25  
30 La Demanderesse a tenté de remédier à ces inconvénients en utilisant, comme solvants organiques pour l'extraction du peroxydicarbonate de dialkyle, certains esters dérivés d'acides carboxyliques et de polyols, déjà connus pour exercer la fonction de lubrifiants internes dans le chlorure de polyvinyle (PVC). Des exemples de ces esters sont les produits commercialisés par la firme Emery Oleochemicals sous les dénominations LOXIOL<sup>®</sup> G 16 et LOXIOL<sup>®</sup> P 2493.

35 Or, non seulement ces esters ne se sont pas révélés de bons solvants organiques pour l'extraction du peroxydicarbonate de dialkyle, mais leur

utilisation a engendré d'autres inconvénients, tels que des difficultés de manipulation liées à une viscosité excessive de la phase organique résultant de l'extraction.

La présente invention vise à fournir une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle qui ne présente pas ces inconvénients, grâce à l'utilisation, à titre de solvant organique, de composés compatibles avec les polymères halogénés préparés à l'intervention de ladite solution, la rendant particulièrement adaptée à la préparation de ces polymères, et plus particulièrement des polymères contenant du chlore (incluant le PVC), par polymérisation en suspension aqueuse.

La présente invention concerne donc à titre principal un procédé de préparation d'une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S), réalisé au moins en partie en présence du solvant organique liquide (S) et comprenant au moins une étape au cours de laquelle on fait réagir, dans un milieu contenant de l'eau, un halogénoformiate d'alkyle avec un peroxyde inorganique, le solvant organique liquide (S) étant choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

Par l'expression «solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S)», on entend désigner, aux fins de la présente description, toute solution comprenant un peroxydicarbonate de dialkyle et un solvant organique liquide (S). Par l'expression «comprenant», on entend désigner, aux fins de la présente description, que cette solution peut comprendre, outre le peroxydicarbonate de dialkyle et le solvant organique liquide (S), d'autres constituants, comme notamment de l'eau (par exemple résultant de la préparation de la solution organique).

Selon un premier mode d'exécution de la présente invention, la solution organique selon l'invention comprend le peroxydicarbonate de dialkyle, le solvant organique liquide (S) et de l'eau, en particulier de l'eau résultant de la préparation de la solution organique c'est-à-dire de l'eau pouvant contenir notamment des composés hydrosolubles résultant de cette préparation.

Selon un deuxième mode d'exécution de la présente invention qui est préféré, la solution organique selon l'invention est constituée essentiellement du peroxydicarbonate de dialkyle et du solvant organique liquide (S).

Par «constituée essentiellement», on entend désigner aux fins de la présente description, que la solution organique est exempte d'eau. Par le terme

«exempte», on entend définir une solution organique comprenant moins de 5 % en poids d'eau, de préférence moins de 1 % en poids d'eau.

Quelque soit le mode d'exécution, la concentration finale en peroxydicarbonate de dialkyle de la solution organique est avantageusement supérieure à 5 % en poids, de manière préférée supérieure à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée supérieure à 15 % en poids du poids total peroxydicarbonate de dialkyle plus solvant organique liquide (S).

Quelque soit le mode d'exécution, la concentration finale en peroxydicarbonate de dialkyle de la solution organique est avantageusement inférieure à 90 % en poids, de manière préférée inférieure à 80 % en poids, de manière particulièrement préférée inférieure à 75 % en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 50% en poids du poids total peroxydicarbonate de dialkyle plus solvant organique liquide (S).

Des solutions organiques dont la concentration finale en peroxydicarbonate de dialkyle est comprise entre 25 et 40% en poids du poids total peroxydicarbonate de dialkyle plus solvant organique liquide (S) sont particulièrement intéressantes, notamment en vue de leur utilisation ultérieure.

Si l'expression «solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle» est utilisée au singulier dans la présente description, cela ne signifie pas qu'une solution organique contenant plusieurs peroxydicarbonates de dialkyle différents soit exclue du cadre de l'invention. De préférence, la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) selon l'invention comprend un seul peroxydicarbonate de dialkyle.

Le peroxydicarbonate de dialkyle est le plus généralement un peroxydicarbonate de dialkyle dont les radicaux alkyles, linéaires ou branchés, contiennent de 2 à 9 atomes de carbone. De préférence, le peroxydicarbonate de dialkyle est un peroxydicarbonate de dialkyle dont les radicaux alkyles contiennent de 2 à 4 atomes de carbone (c'est-à-dire les radicaux éthyle, propyle ou isopropyle, et butyle ou isobutyle). De manière particulièrement préférée, le peroxydicarbonate de dialkyle est un peroxydicarbonate de dialkyle dont les radicaux alkyles contiennent 2 ou 3 atomes de carbone (c'est-à-dire les radicaux éthyle ou isopropyle). Un peroxydicarbonate de dialkyle tout particulièrement préféré est le peroxydicarbonate de diéthyle.

L'halogénoformiate d'alkyle mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est le plus souvent et avantageusement un chloroformiate d'alkyle dont le radical alkyle répond aux définitions données ci-dessus en rapport avec le

peroxydicarbonate de dialkyle.

Le peroxyde inorganique mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est le plus souvent du peroxyde de calcium ou de sodium ou encore de l'eau oxygénée. Dans ce dernier cas, il convient d'introduire en outre, dans le milieu  
5 contenant de l'eau, une base, telle que l'hydroxyde de calcium ou encore l'hydroxyde de sodium. De manière préférée, le peroxyde inorganique est l'eau oxygénée et de l'hydroxyde de sodium est alors ajouté au milieu réactionnel.

Dans la suite de la présente description, on entend définir par les termes «peroxyde inorganique» aussi bien le peroxyde de calcium ou de sodium seul  
10 que l'eau oxygénée additionnée d'hydroxyde de calcium ou de sodium.

La quantité de peroxyde inorganique est habituellement inférieure ou égale à la quantité stoechiométrique. Dans le cas préféré de l'utilisation d'eau oxygénée et d'hydroxyde de sodium comme peroxyde inorganique, le défaut de leur quantité, par rapport à la stoechiométrie, est en général inférieur ou égal à  
15 5 % molaire par rapport à la quantité d'halogénoformiate d'alkyle. Le défaut de quantité par rapport à la stoechiométrie ne doit pas nécessairement être le même pour l'eau oxygénée et l'hydroxyde de sodium. Un écart de 3 % pour l'hydroxyde de sodium et de 4 % pour l'eau oxygénée par rapport à la quantité d'halogénoformiate d'alkyle, donne habituellement de bons résultats.

La nature du solvant organique liquide (S) (aussi dénommé plus  
20 simplement «solvant (S)» dans la présente description) est une caractéristique importante du procédé selon l'invention. Avantagusement, ce solvant (S) est peu soluble dans l'eau. Par «solvant peu soluble dans l'eau», on entend désigner dans la présente description un solvant dont la solubilité dans l'eau à température  
25 ambiante (environ 20°C) et sous pression atmosphérique est avantagusement inférieure à 10 g/l et plus particulièrement à 5 g/l.

Si l'expression «solution organique dans un solvant organique liquide (S)» est utilisée au singulier dans la présente description, cela ne signifie pas qu'une solution organique contenant plusieurs solvants organiques liquides (S) choisis  
30 parmi les esters (E) différents soit exclue du cadre de l'invention. De préférence, la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) selon l'invention comprend un seul solvant organique liquide (S) qui est un ester (E). Dans la suite de la présente description, les termes «solvant organique liquide (S)» et «ester» sont utilisés indistinctement au  
35 singulier comme au pluriel.

Par «solvant organique liquide», on entend désigner les solvants liquides

dans les conditions opératoires – définies plus loin – prévalant lors de la formation du peroxydicarbonate de dialkyle selon le procédé de l'invention.

Ce solvant (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé, définis ci-après.

Par «esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé», on entend désigner, aux fins de la présente description, que les esters (E) peuvent être dérivés d'un ou de plusieurs (il peut donc s'agir d'un mélange de deux ou plusieurs) acides monocarboxyliques aliphatiques et d'un ou plusieurs (il peut donc s'agir d'un mélange de deux ou plusieurs) alcools aliphatiques saturés monohydroxylés. De préférence, les esters (E) sont dérivés d'un acide monocarboxylique aliphatique et d'un alcool aliphatique saturé monohydroxylé. Dans la suite de la présente description, les termes «acide monocarboxylique aliphatique» et «alcool aliphatique saturé monohydroxylé» sont utilisés indistinctement au singulier comme au pluriel.

Dans la présente description, le terme «esters (E)» désigne des esters (E) exempts de groupements époxydés.

Les acides monocarboxyliques aliphatiques dont ces esters (E) sont dérivés sont avantageusement des acides monocarboxyliques aliphatiques dont la chaîne hydrocarbonée aliphatique, de préférence linéaire, est saturée (appelés ci-après acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, saturés) ou insaturée (appelés ci-après acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, insaturés).

Les acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, saturés dont dérivent les esters (E) utilisables selon l'invention contiennent avantageusement de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 2 à 14 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 2 à 12 atomes de carbone et de manière tout particulièrement préférée de 4 à 12 atomes de carbone.

Parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques linéaires saturés dont dérivent les esters (E) utilisables selon l'invention, on peut citer (le nombre d'atomes de carbone contenu dans la molécule figure entre parenthèses): les acides formique (C1), acétique (C2), propionique (C3), butyrique (C4), valérique (C5), caproïque (C6), heptanoïque (C7), caprylique (C8), nonanoïque (C9), caprique (C10) undécanoïque (C11), laurique (C12), tridécanoïque (C13), myristique (C14), pentadécoïque (C15), palmitique (C16), heptadécanoïque

(C17) et stéarique (C18).

Les acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, insaturés (c'est-à-dire contenant au moins une insaturation de type éthylénique) dont dérivent les esters (E) utilisables selon l'invention contiennent  
5 avantageusement de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence de 3 à 16 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 3 à 14 atomes de carbone et de manière tout particulièrement préférée de 4 à 7 atomes de carbone. Dans le cas des acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, insaturés, il peut s'agir d'acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires,  
10 mono- ou polyinsaturés, la ou les insaturation(s) éthylénique(s) présentant une configuration *cis* ou *trans*.

Parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques linéaires insaturés dont dérivent les esters (E) utilisables selon l'invention, on peut citer (le nombre d'atomes de carbone C et le nombre d'insaturations éthyléniques D contenues  
15 dans la molécule figurent entre parenthèses):

- des acides monocarboxyliques aliphatiques linéaires monoinsaturés, tels que les acides acrylique (C3 : 1D), crotonique (C4 : 1D), angélique (C5 : 1D), hydrosorbique (C6 : 1D), hepténoïque (C7 : 1D), myristoléique (C14 : 1D), palmitoléique (C16 : 1D) et oléique (C18 : 1D);
- 20 - des acides monocarboxyliques aliphatiques linéaires polyinsaturés, tels que l'acide linoléique (C18 : 2D) et  $\alpha$ -linoléique (C18 : 3D).

Parmi ces acides monocarboxyliques aliphatiques, les acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, saturés sont préférés, avec une préférence toute particulière pour l'acide laurique.

25 Les alcools dont les groupements hydrocarbonés remplacent l'hydrogène acide des acides monocarboxyliques aliphatiques définis ci-dessus pour fournir les esters (E) utilisables selon l'invention (qui dérivent donc de l'un des groupes d'acides monocarboxyliques aliphatiques, de préférence linéaires, saturés ou insaturés, définis ci-dessus, avec l'un des groupes d'alcools aliphatiques saturés  
30 monohydroxylés, définis ci-dessous), sont choisis parmi les alcools aliphatiques saturés monohydroxylés contenant avantageusement de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 1 à 12 atomes de carbone et de manière tout particulièrement préférée de 1 à 10 atomes de carbone.

35 Des exemples d'alcools aliphatiques saturés monohydroxylés sont le méthanol, l'éthanol, le propanol (n- ou iso-), le butanol (n- ou iso-), le pentanol,

l'hexanol, l'heptanol, le 2-éthyl-1-hexanol, l'octanol, le nonanol, le décanol, l'undécanol, le dodécanol, l'alcool myristique et l'alcool cétylique.

Parmi ces alcools aliphatiques saturés monohydroxylés, les alcools aliphatiques saturés monohydroxylés contenant de 1 à 8 atomes de carbone sont préférés et tout particulièrement ceux contenant 8 atomes de carbone (octanol et 2-éthyl-1-hexanol) avec une préférence toute particulière pour le 2-éthyl-1-hexanol.

Les esters (E) utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être préparés de manière conventionnelle, par exemple en faisant réagir, en présence d'un catalyseur acide, l'acide monocarboxylique choisi (ou un de ses dérivés, tels que le chlorure d'acyle ou l'anhydride correspondant) avec l'alcool choisi ou encore par transestérification catalysée par un acide ou une base, de préférence par une base telle que les hydroxydes de sodium et de potassium.

Le solvant organique liquide (S) est donc avantageusement choisi parmi:

- 15 - les esters (E) dérivés d'au moins un, de préférence un, acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et d'au moins un, de préférence un, alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 16 atomes de carbone (en particulier les esters (E) choisis parmi les formiates, acétates, propionates, butyrates, valérates, caproates, heptanoates, caprylates, nonanoates, caprates, laurates, myristates, palmitates et stéarates d'alkyle dont le radical alkyle est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle (n- ou iso-), butyle (n- ou iso-), pentyle, hexyle, heptyle, 2-éthyl-1-hexyle, octyle, nonanyle, décyle, undécyle, dodécyle, myristyle et cétyle); et
- 25 - les esters (E) dérivés d'au moins un, de préférence un, acide monocarboxylique aliphatique linéaire insaturé comprenant de 3 à 18 atomes de carbone et d'au moins un, de préférence un, alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 16 atomes de carbone (en particulier les esters (E) choisis parmi les acrylates, crotonates, angélates, hydrosorbates, myristoléates, palmitoléates, oléates, linoléates et  $\alpha$ -linoléates d'alkyle dont le radical alkyle est choisi de préférence parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle (n- ou iso-), butyle (n- ou iso-), pentyle, hexyle, heptyle, 2-éthyl-1-hexyle, octyle, nonanyle, décyle, undécyle, dodécyle, myristyle et cétyle);
- 30 avec une préférence particulière pour le premier groupe d'esters (E) (dérivés d'au moins un, de préférence un, acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé).
- 35

Le solvant organique liquide (S) est de manière préférée choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un, de préférence un, acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 2 à 14 atomes de carbone et d'au moins un, de préférence un, alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 12 atomes de carbone (en particulier les esters (E) choisis parmi les acétates, propionates, butyrates, valérates, caproates, heptanoates, caprylates, nonanoates, caprates, laurates et myristates d'alkyle dont le radical alkyle est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle (n- ou iso-), butyle (n- ou iso-), pentyle, hexyle, heptyle, 2-éthyl-1-hexyle, octyle, nonanyle, décyle, undécyle et dodécyle).

Le solvant organique liquide (S) est de manière particulièrement préférée choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un, de préférence un, acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone et d'au moins un, de préférence un, alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 10 atomes de carbone (en particulier les esters (E) choisis parmi les butyrates, valérates, caproates, heptanoates, caprylates, nonanoates, caprates et laurates d'alkyle dont le radical alkyle est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle (n- ou iso-), butyle (n- ou iso-), pentyle, hexyle, heptyle, 2-éthyl-1-hexyle, octyle, nonanyle et décyle).

Le solvant organique liquide (S) est de manière tout particulièrement préférée choisi parmi les esters (E) dérivés de l'acide laurique et d'au moins un, de préférence un, alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 10 atomes de carbone (en particulier les laurates d'alkyle dont le radical alkyle est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle (n- ou iso-), butyle (n- ou iso-), pentyle, hexyle, heptyle, 2-éthyl-1-hexyle, octyle, nonanyle et décyle), de préférence comprenant de 1 à 8 atomes de carbone. Le solvant organique liquide (S) est de manière vraiment tout particulièrement préférée le laurate de 2-éthyl-1-hexyle.

Les conditions opératoires connues de la réaction d'un halogénoformiate d'alkyle avec un peroxyde inorganique, dans un milieu contenant de l'eau et au moins en partie en présence du solvant organique liquide (S), peuvent toutes être utilisables dans le cadre du procédé de préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention.

Par les termes «milieu contenant de l'eau» on entend désigner, dans la présente description, aussi bien un milieu constitué exclusivement d'eau qu'un mélange biphasique contenant une phase organique constituée essentiellement du

- 10 -

solvant (S) et une phase aqueuse.

La réaction entre l'halogénoformiate d'alkyle et le peroxyde inorganique s'effectue avantageusement sous vive agitation. La température de la réaction est le plus souvent maintenue à une valeur située entre  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $+30^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $+15^{\circ}\text{C}$ . La durée totale de la préparation du peroxydicarbonate de dialkyle est avantageusement réglée par la durée de l'addition du peroxyde inorganique au milieu contenant l'halogénoformiate d'alkyle. Dans le cas préféré de l'utilisation d'eau oxygénée et d'hydroxyde de sodium comme peroxyde inorganique, la durée totale de la préparation du peroxydicarbonate de dialkyle est avantageusement réglée par la durée de l'addition de l'hydroxyde de sodium au milieu contenant l'halogénoformiate d'alkyle et le peroxyde d'hydrogène, qui varie habituellement de quelques dizaines de minutes à quelques heures.

Selon une première variante (variante 1), la préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention s'effectue en introduisant, en une étape, l'halogénoformiate d'alkyle, le peroxyde inorganique et le solvant (S) dans un milieu contenant de l'eau tout en maintenant sous vive agitation le mélange réactionnel ainsi obtenu. A ce mélange réactionnel peuvent éventuellement être ajoutés des agents dispersants conventionnels, tels que les dérivés de la cellulose et les alcools polyvinyliques.

Selon cette variante 1, la quantité d'eau représente avantageusement entre 10 et 1000, de préférence entre 25 et 100 parties en poids de l'halogénoformiate mis en œuvre.

Selon cette variante 1, la quantité de solvant (S) représente avantageusement entre 100 et 0,20, de préférence entre 10 et 1 parties en poids de l'halogénoformiate mis en œuvre.

Selon une première variante, l'addition du solvant (S) au milieu contenant de l'eau peut s'effectuer dès le début de la réaction de formation du peroxydicarbonate de dialkyle, c'est-à-dire au moment de l'addition du peroxyde inorganique à l'halogénoformiate d'alkyle, pour éviter d'avoir à manipuler du peroxydicarbonate de dialkyle pur, compte tenu de son caractère explosif. Il est toutefois possible d'ajouter le solvant (S) au milieu contenant de l'eau et les réactifs (halogénoformiate d'alkyle et peroxyde inorganique) jusqu'au plus tard 60 minutes, de préférence 40 minutes, et plus particulièrement 15 minutes après la fin de l'introduction des réactifs. En pratique, on procédera avantageusement à l'addition du solvant (S) dès le début de la réaction de préparation du peroxydicarbonate ou au plus tard environ 10 minutes après la fin de

l'introduction des réactifs, en particulier du peroxyde inorganique.

Selon un mode opératoire particulier de cette variante 1 de préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle (variante 1.1), l'halogénoformiate d'alkyle est introduit sous la forme d'une solution dans le  
5 solvant (S).

Dans le cas de la variante 1 pour la préparation de la solution organique selon l'invention, la définition «solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S)» désigne une solution organique comprenant le peroxydicarbonate de dialkyle, le solvant organique liquide (S) et  
10 de l'eau, en particulier de l'eau résultant de la préparation de la solution organique c'est-à-dire de l'eau pouvant contenir notamment des composés hydrosolubles résultant de cette préparation.

Selon une seconde variante (variante 2), la préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention s'effectue en  
15 deux étapes.

Dans ce cas, on prépare avantageusement le peroxydicarbonate de dialkyle dans une première étape, par mise en réaction, dans un milieu contenant de l'eau et optionnellement le solvant (S), de l'halogénoformiate d'alkyle avec le peroxyde inorganique (les conditions opératoires de cette première étape sont  
20 avantageusement semblables à celles définies et énoncées plus haut (variante 1) sauf s'il en est indiqué autrement) et dans une deuxième étape (dont le début correspond avantageusement à l'arrêt de l'agitation à laquelle on a soumis le mélange réactionnel de la première étape), on sépare le peroxydicarbonate de dialkyle préparé au cours de cette première étape. Cette séparation peut  
25 s'effectuer selon n'importe quelle méthode connue et appropriée pour séparer deux phases liquides, telle que décantation, centrifugation, etc. Au cas où le solvant (S) n'est pas encore présent, il est avantageusement introduit à ce stade comme moyen d'extraction pour séparer le peroxydicarbonate de dialkyle formé de la phase aqueuse.

30 Avantageusement, on laisse décanter les phases après avoir arrêté l'agitation et on sépare la phase organique de la phase aqueuse pour recueillir une solution pure du peroxydicarbonate de dialkyle dans le solvant (S).

Dans le cas de la variante 2, la quantité de solvant (S) utilisée pour l'extraction n'est pas critique pour autant qu'elle soit au moins suffisante pour  
35 éviter à la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention tout caractère explosif. Il va de soi qu'elle dépendra notamment du

degré de solubilité du peroxydicarbonate de dialkyle dans le solvant choisi.

Dans le cas de la variante 2, qui est préférée pour la préparation de la solution organique selon l'invention, la définition «solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S)» désigne  
5 une solution organique constituée essentiellement du peroxydicarbonate de dialkyle et du solvant (S) comme défini ci-avant.

Dans le cas de la variante 2 du procédé de préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention et lorsque la densité du solvant (S) est inférieure à celle de la phase aqueuse, on peut mettre  
10 avantageusement en œuvre un sel inorganique. Ce sel inorganique est alors avantageusement introduit – indépendamment de tout sel généré par la réaction entre l'halogénoformiate d'alkyle et le peroxyde inorganique – dans la phase aqueuse en quantité suffisante pour amener sa densité à une valeur supérieure à la densité de la solution organique réalisée dans la première étape. La densité de  
15 la phase aqueuse est alors de préférence au moins égale à 1,05 et plus particulièrement encore au moins égale à 1,10.

La nature du sel mis en œuvre n'est pas particulièrement critique. En principe, tout sel inorganique qui n'interfère pas avec la réaction de formation du peroxydicarbonate de dialkyle et qui ne précipite pas dans les conditions de  
20 réaction convient. A titre d'exemples non limitatifs de tels sels, on peut citer par exemple les halogénures et en particulier les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux. De préférence, on utilise des chlorures des métaux alcalins. Suivant un mode de réalisation particulièrement avantageux, on utilise du chlorure de sodium.

25 Le fait de réaliser la préparation du peroxydicarbonate dans un milieu aqueux densifié améliore avantageusement l'efficacité de la séparation du peroxydicarbonate de dialkyle en solution.

La présente invention a également pour objet une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) choisi parmi  
30 les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

Toutes les définitions, préférences et limitations énoncées et décrites plus haut sont applicables, mutatis mutandis, à la solution organique selon l'invention.

35 La solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) est de préférence préparée par le procédé de préparation

d'une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) selon l'invention.

La présente invention concerne en outre un procédé de préparation d'un polymère dérivé d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés halogénés, comprenant une étape de polymérisation au cours de laquelle on polymérise au moins un monomère éthyléniquement insaturé halogéné en suspension aqueuse ou en microsuspension aqueuse, en présence d'un initiateur comprenant au moins un peroxydicarbonate de dialkyle, mis en oeuvre à la polymérisation au moins en partie sous la forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S) choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

Dans la suite de la présente description, les termes «monomère éthyléniquement insaturé halogéné», «polymère dérivé d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés halogénés» et «peroxydicarbonate de dialkyle» sont utilisés indistinctement au singulier comme au pluriel.

Toutes les définitions, préférences et limitations énoncées et décrites plus haut sont applicables, mutatis mutandis, au procédé de préparation d'un polymère selon l'invention.

Selon la présente invention, les polymères dérivés d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés halogénés peuvent être aussi bien les homopolymères de ces monomères que les copolymères que forment ceux-ci entre eux et/ou avec au moins un monomère éthyléniquement insaturé non halogéné. En d'autres termes, ces polymères comprennent avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, de manière particulièrement préférée au moins 70 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé halogéné. Ce monomère éthyléniquement insaturé halogéné est choisi de préférence parmi les monomères éthyléniquement insaturés chlorés et les monomères éthyléniquement insaturés fluorés, tout particulièrement parmi les monomères éthyléniquement insaturés chlorés.

Par polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés fluorés, on entend désigner les homopolymères de ces monomères et les copolymères que forment ceux-ci avec au moins un autre monomère éthyléniquement insaturé halogéné et/ou un autre monomère éthyléniquement insaturé non halogéné tel l'éthylène, l'acétate de vinyle et les monomères acryliques ou méthacryliques.

Par monomères éthyléniquement insaturés fluorés, on entend désigner, les

monomères fluorés éthyléniquement insaturés qui sont aliphatiques et qui contiennent un ou plusieurs atomes de fluor. A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés fluorés dont le nombre d'atomes de fluor vaut 1, on peut citer le fluorure d'allyle et le fluorure de vinyle. A titre d'exemple de monomère éthyléniquement insaturé fluoré dont le nombre d'atomes de fluor vaut 2, on peut citer le fluorure de vinylidène. A titre d'exemples d'autres monomères éthyléniquement insaturés fluorés utilisables, on peut mentionner le trifluoréthylène, le tétrafluoréthylène et l'hexafluoropropylène ainsi que des monomères éthyléniquement insaturés contenant à la fois au moins un atome de fluor et au moins un atome de chlore, tels que le chlorotrifluoroéthylène.

Une préférence particulière est accordée aux polymères du fluorure de vinylidène. Par polymère du fluorure de vinylidène, on entend désigner aux fins de la présente invention tous les polymères contenant au moins environ 50 % en poids d'unités monomériques dérivées du fluorure de vinylidène, donc aussi bien les homopolymères du fluorure de vinylidène, que les copolymères du fluorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, avantagement fluorés. A titre d'exemples d'autres monomères éthyléniquement insaturés fluorés utilisables, on peut mentionner le fluorure de vinyle, le trifluoréthylène, le tétrafluoréthylène, l'hexafluoropropylène ainsi que le chlorotrifluoroéthylène.

Par polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés chlorés, on entend désigner les homopolymères de ces monomères et les copolymères que forment ceux-ci avec au moins un autre monomère éthyléniquement insaturé halogéné et/ou avec un autre monomère éthyléniquement insaturé non halogéné tel les esters vinyliques, les monomères acryliques ou méthacryliques, les monomères styréniques et les monomères oléfiniques. Ces polymères comprennent avantagement au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, de manière particulièrement préférée au moins 70 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé chloré.

Par monomères éthyléniquement insaturés chlorés, on entend désigner, les monomères chlorés éthyléniquement insaturés qui sont aliphatiques et qui ont pour seul(s) hétéroatome(s) un ou plusieurs atomes de chlore. A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1, on peut citer le chlorure d'allyle, le chlorure de crotyle et le chlorure de vinyle. A titre d'exemple de monomère éthyléniquement insaturé chloré dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2, on peut citer le chlorure de

vinylidène.

Le polymère dérivé de monomères éthyléniquement insaturés halogénés est de manière particulièrement préférée un polymère chloré.

Une préférence particulière est accordée aux polymères du chlorure de vinyle. Par polymère du chlorure de vinyle, on entend désigner aux fins de la présente invention tous les polymères contenant au moins environ 50 % en poids, de préférence au moins 60 %, de manière particulièrement préférée au moins 70 % en poids d'unités monomériques et de manière tout particulièrement préférée au moins 85 % en poids d'unités monomériques dérivées de chlorure de vinyle, donc aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle que les copolymères du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés. A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés copolymérisables avec le chlorure de vinyle, on peut mentionner les monomères fluorés tels que le fluorure de vinylidène, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les monomères acryliques comme l'acrylate de n-butyle, les monomères styréniques comme le styrène, les monomères oléfiniques comme l'éthylène, le propylène et le butadiène.

Le procédé de préparation de polymères selon l'invention permet d'obtenir d'excellents résultats lorsqu'on l'applique à la polymérisation, de préférence l'homopolymérisation, en suspension aqueuse du chlorure de vinyle.

Par polymérisation en suspension aqueuse, on entend la polymérisation à l'intervention d'initiateurs oléosolubles, en l'occurrence notamment des peroxydicarbonates de dialkyle, en présence d'agents dispersants, tels que par exemple, des éthers cellulose hydrosolubles, des polyacétates de vinyle partiellement saponifiés (encore appelés alcools polyvinyliques) et leurs mélanges. On peut aussi, en même temps que les agents dispersants mettre en oeuvre des agents tensioactifs. La quantité d'agent dispersant mise en oeuvre varie généralement entre 0,7 et 2,0 % en poids par rapport au(x) monomère(s).

Dans le cas préféré de la polymérisation du chlorure de vinyle, on peut aussi procéder en microsuspension aqueuse.

Par polymérisation en microsuspension aqueuse, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée (partiellement ou en totalité), on entend la polymérisation, également en suspension aqueuse dans laquelle on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles, en l'occurrence notamment des peroxydicarbonates de dialkyle, et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants, tels que par

exemple, des carboxylates et alkylsulfonates de métaux alcalins ou d'ammonium, éventuellement en combinaison avec des cosurfactants oléosolubles, tels que les alcools à longue chaîne comme l'alcool cétylique par exemple.

5 Par l'expression «un initiateur comprenant un peroxydicarbonate de dialkyle», on entend désigner, aux fins de la présente description qu'outre le peroxydicarbonate de dialkyle, d'autres initiateurs usuels peuvent être mis en oeuvre conjointement dans le procédé de polymérisation de l'invention. A titre d'exemples de pareils autres initiateurs, on peut mentionner le

10 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, 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 diacyle, tels que le peroxyde de diacétyle; le peroxyde de

15 di-n-propionyle, le peroxyde de di-isobutyryle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de diisobutanoyle, le peroxyde de dioctanoyle, le peroxyde de 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

20 l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de pinane, l'hydroperoxyde de p-menthane; les nitriles, tels que le 2,2'-azobis(méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), et les composés semblables; les composés azoïques; les peroxydicarbonates de dicycloalkyle, tels que le peroxydicarbonate de

25 dicyclohexyle; les peroxydicarbonates de dialkyle à longues chaînes alkyles, tels que le peroxydicarbonate de diéthylhexyle.

On préfère néanmoins initier la polymérisation à l'intervention exclusive d'au moins un peroxydicarbonate de dialkyle. Dans ce cas préféré, l'initiateur est constitué d'au moins un peroxydicarbonate de dialkyle, avec les préférences

30 définies ci-avant pour le peroxydicarbonate de dialkyle. Par l'expression «constitué d'au moins un peroxydicarbonate de dialkyle», on entend désigner, aux fins de la présente description, que l'initiateur est constitué d'un ou de plusieurs peroxydicarbonates de dialkyle. De manière particulière préférée, il est constitué d'un seul peroxydicarbonate de dialkyle, avec les préférences définies

35 ci-avant.

Le terme «peroxydicarbonate de dialkyle» est utilisé indistinctement au singulier comme au pluriel ci-après.

Il est également entendu que le peroxydicarbonate de dialkyle est avantagement mis en oeuvre à la polymérisation au moins en partie sous la  
5 forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S). Les termes «au moins en partie» doivent s'entendre, selon la présente description, comme signifiant que le peroxydicarbonate de dialkyle peut être mis en oeuvre à la polymérisation sous la forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S) et en outre sous tout autre forme. De préférence, le  
10 peroxydicarbonate de dialkyle est mis en oeuvre à la polymérisation sous la forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S).

Selon la variante de préparation de la solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention, le peroxydicarbonate de dialkyle peut être mis en oeuvre à la polymérisation:

- 15 - soit sous la forme d'une solution organique comprenant le peroxydicarbonate de dialkyle, le solvant organique liquide (S) et de l'eau, en particulier de l'eau résultant de la préparation de la solution organique c'est-à-dire de l'eau pouvant contenir notamment des composés hydrosolubles résultant de cette  
20 préparation, en particulier résultant des variantes de préparation 1 et 1.1 décrites plus haut;
- soit sous la forme d'une solution organique constituée essentiellement du peroxydicarbonate de dialkyle et du solvant organique liquide (S), en particulier résultant de la variante de préparation 2 décrite plus haut.

La mise en oeuvre à la polymérisation d'une solution organique constituée  
25 essentiellement du peroxydicarbonate de dialkyle et du solvant organique liquide (S), en particulier résultant de la variante de préparation 2, est préférée.

Il est également entendu que les peroxydicarbonates de dialkyle mis en oeuvre à la polymérisation au moins en partie sous la forme d'une solution organique, peuvent être introduits, en tout ou en partie, après le début de la  
30 polymérisation (en différé). La mise en oeuvre en différé d'une partie du peroxydicarbonate de dialkyle est avantageuse pour améliorer la cinétique de la polymérisation ou encore pour produire des résines à bas nombre K (produites à température élevée) présentant une bonne stabilité thermique.

La quantité totale d'initiateur mise en oeuvre va généralement d'environ  
35 0,15 à 3 et plus particulièrement encore d'environ 0,20 à 1,5 % en poids environ par rapport au(x) monomère(s) mis en oeuvre.

Mise à part la particularité de la mise en oeuvre d'un peroxydicarbonate de dialkyle au moins en partie sous la forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S) choisi parmi les esters (E), les conditions générales de la polymérisation ne diffèrent pas de celles habituellement mises en oeuvre  
5 pour la préparation en suspension aqueuse ou en microsuspension aqueuse de polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés halogénés, particulièrement de polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés contenant du chlore et plus particulièrement de polymères du chlorure de vinyle.

La température de polymérisation est habituellement comprise entre  
10 environ 40 et 80°C.

En fin de polymérisation, les polymères produits selon le procédé de l'invention sont isolés de manière conventionnelle de leur milieu de polymérisation, généralement après avoir été soumis à une épuration en monomère(s) résiduaire(s).

15 Les solutions organiques d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention ou obtenues par le procédé de préparation selon l'invention présentent de nombreux avantages. En effet, étant donné qu'elles sont préparées «ex-situ», la productivité du procédé de polymérisation les utilisant n'est pas affectée et en outre elles peuvent donner lieu à une alimentation en différé du  
20 réacteur de polymérisation, ce qui est avantageux pour améliorer la cinétique de la polymérisation ou encore pour produire des résines à bas nombre K (produites à température élevée) présentant une bonne stabilité thermique. Ces solutions sont également prêtes à l'emploi et ne nécessitent pas obligatoirement l'élimination préalable du solvant. Une même solution peut aussi servir à  
25 alimenter plusieurs réacteurs de polymérisation. Ensuite, les solutions obtenues peuvent être véhiculées sans danger et ne conduisent pas à des problèmes de dépôts dans les conduits.

Comparativement aux solutions organiques d'un peroxydicarbonate de dialkyle obtenues en faisant appel à des esters dérivés d'acides carboxyliques et  
30 de polyols comme solvant organique liquide, les solutions organiques d'un peroxydicarbonate de dialkyle selon l'invention peuvent être obtenues sans difficultés de manipulation, en particulier lors de la décantation et de la séparation des phases pour obtenir une solution organique pure du peroxydicarbonate de dialkyle dans le solvant organique. Les solutions  
35 organiques ainsi obtenues se caractérisent de plus par une teneur en peroxydicarbonate de dialkyle plus élevée et permettent d'obtenir de plus

grandes quantités de polymère.

Les solutions organiques préférées constituées essentiellement du peroxydicarbonate de dialkyle et du solvant organique liquide (S) présentent en outre l'avantage supplémentaire qu'étant donné que la plupart des impuretés  
5 apparaissant lors de la préparation sont hydrosolubles et éliminées avec la phase aqueuse, les solutions obtenues sont très pures; elles peuvent également être stockées, généralement à basse température (en dessous de 5°C), sans inconvénient pendant des laps de temps plus longs (plusieurs mois) sans perte d'activité notable. Des quantités relativement importantes de la solution  
10 organique de peroxydicarbonate de dialkyle, suffisantes pour un grand nombre de cycles de polymérisation, peuvent donc être préparées et stockées ensuite pour être utilisées au fur et à mesure des besoins.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

15 Exemple 1A - Préparation d'une solution de peroxydicarbonate de diéthyle.

Dans un réacteur agité de 1 l, on a introduit 515 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée et 112 g de chlorure de sodium. On a ensuite introduit successivement 20,4 g de chloroformiate de diéthyle et 2,98 g de peroxyde d'hydrogène sous forme d'une  
20 solution à 352 g/kg, et enfin, très lentement (en 30 minutes), 7,22 g d'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution à 200 g/l de façon à maintenir la température sous 15°C. 10 minutes après la fin de l'introduction de la solution d'hydroxyde de sodium, on a introduit 30 g de laurate de 2-éthyl-1-hexyle (solvant (S)). Après avoir maintenu le milieu réactionnel sous agitation pendant 15 minutes, on a stoppé l'agitation. On a ensuite séparé par décantation la phase  
25 aqueuse (phase dense) et on a récupéré la phase organique. La solution de peroxydicarbonate de diéthyle dans le laurate de 2-éthyl-1-hexyle ainsi fabriquée a été stockée à 5 °C en vue de son utilisation ultérieure. Sa teneur en peroxydicarbonate de diéthyle (évaluée par analyse comme décrit ci-après) s'élevait à 321 g/kg.

30 La teneur en peroxydicarbonate de diéthyle a été évaluée comme suit: 0.6 g (w) de la solution de peroxydicarbonate de diéthyle ont été pesés et placés dans une fiole conique de 200 ml avant d'ajouter 10 ml de chloroforme et de dissoudre l'échantillon. La fiole a ensuite été placée sous un flux d'azote pendant 1 à 2 minutes avec ajustement de l'écoulement de sorte qu'il cause une légère  
35 fossette sur la surface du liquide. L'écoulement a été maintenu pendant les additions suivantes. 2 ml d'une solution saturée d'iodure de potassium dans l'eau

- 20 -

ont ensuite été ajoutés. 15 ml d'acide acétique glacial et 1 goutte d'une solution de chlorure de fer (III) dans l'acide acétique glacial (préparée en dissolvant 5 mg de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 5 ml d'acide acétique glacial) ont ensuite été ajoutés. La fiole a ensuite été couverte, son contenu mélangé et laissé réagir dans l'obscurité pendant 10 minutes. 50 ml d'eau déminéralisée ont ensuite été ajoutés. Le titrage avec une solution de thiosulfate de sodium 0.1N a ensuite été réalisé en ajoutant vers la fin 3 ml d'une solution d'amidon dans l'eau à 1 %. Le titrage a été effectué jusqu'à disparition de la couleur bleue. Un titrage (test à blanc) a été réalisé simultanément sur les réactifs seulement (pas de solution de peroxydicarbonate de diéthyle).

La teneur en peroxydicarbonate de diéthyle (en g/kg) a ensuite été calculée au moyen de l'équation suivante  $(a - b) * N * 0.5 * 178.142 / w$  dans laquelle a est le volume en ml de thiosulfate de sodium ajouté pour le titrage de la solution de peroxydicarbonate de diéthyle, b est le volume en ml de thiosulfate de sodium ajouté pour le test à blanc, N est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium et w est le poids de la solution en g.

Exemple 1B - Préparation d'un polymère halogéné, à l'intervention de la solution de peroxydicarbonate de diéthyle préparée à l'exemple 1A.

Dans un réacteur d'une capacité de 3 l, équipé d'un agitateur et d'une double enveloppe, on a introduit à température ambiante et sous agitation (150 t/min) 1,3 kg d'eau déminéralisée, 1,3 g d'alcool polyvinylique (taux d'hydrolyse 72 % molaire) et 0,4 g de peroxydicarbonate de diéthyle sous forme de la solution préparée à l'exemple 1 A. On a fermé le réacteur, on a arrêté l'agitation et on a mis le réacteur sous un vide partiel (60 mm Hg absolus) que l'on a maintenu pendant 5 minutes. On a introduit alors 973 g de chlorure de vinyle et on a remis l'agitation en marche (550 t/min). On a chauffé le milieu à 61 °C, après quoi on a fait circuler de l'eau froide dans la double enveloppe. Le moment où le milieu de polymérisation a atteint 61 °C a été considéré comme le début de la polymérisation (temps =  $t_0$ ). 2h38min après  $t_0$ , la pression dans le réacteur a baissé de 1  $\text{kg}/\text{cm}^2$  et on a arrêté la polymérisation en effectuant successivement: une introduction de 0,05 g d'ammoniac et le refroidissement. Le polychlorure de vinyle (PVC) produit a été isolé de manière conventionnelle de la suspension aqueuse après dégazage du chlorure de vinyle non converti. On a recueilli 858 g de polychlorure de vinyle.

Exemples 2(R)A et 2(R)B

Ces exemples sont fournis à titre de comparaison.

Exemple 2(R)A - Préparation d'une solution de peroxydicarbonate de diéthyle.

On reproduit l'exemple 1A, sauf que le laurate d'éthylhexyle a été remplacé par la même quantité d'un ester dérivé d'acides carboxyliques et de glycérol commercialisé par la firme Emery Oleochemicals sous la dénomination  
5 LOXIOL<sup>®</sup> G 16. On a constaté des difficultés lors de la décantation et la séparation des phases en raison du caractère très visqueux de la phase organique. La solution de peroxydicarbonate de diéthyle ainsi fabriquée a été stockée à 5 °C en vue de son utilisation ultérieure. Sa teneur en peroxydicarbonate de diéthyle (évaluée par analyse comme décrit ci-dessus) n'était que de 262 g/kg.

10 Exemple 2(R)B - Préparation d'un polymère halogéné, à l'intervention de la solution de peroxydicarbonate de diéthyle préparée à l'exemple 2(R)A.

On a reproduit l'exemple 1B, sauf que l'on a utilisé 0,4 g de peroxydicarbonate de diéthyle sous forme de la solution préparée à l'exemple 2(R)A.

15 La durée nécessaire pour atteindre une chute de pression de 1 kg/cm<sup>2</sup> a été de 4 h. On n'a recueilli que 792 g de PVC.

Exemples 3(R)A et 3(R)B.

Ces exemples sont fournis à titre de comparaison.

Exemple 3(R)A - Préparation d'une solution de peroxydicarbonate de diéthyle.

20 On a reproduit l'exemple 1A, sauf que le laurate d'éthylhexyle a été remplacé par la même quantité d'un ester modifié dérivé d'acides carboxyliques, de polyol et de glycérine commercialisé par la firme Emery Oleochemicals sous la dénomination LOXIOL<sup>®</sup> P 2493. On a constaté des difficultés lors de la  
25 décantation et la séparation des phases en raison de l'aspect très visqueux de la phase organique. La solution de peroxydicarbonate de diéthyle ainsi fabriquée a été stockée à 5 °C en vue de son utilisation ultérieure. Sa teneur en peroxydicarbonate de diéthyle (évaluée par analyse comme décrit ci-dessus) n'était que de 257 g/kg.

30 Exemple 3(R)B - Préparation d'un polymère halogéné, à l'intervention de la solution de peroxydicarbonate de diéthyle préparée à l'exemple 3(R)A.

On a reproduit l'exemple 1B, sauf que l'on a utilisé 0,4 g de peroxydicarbonate de diéthyle sous forme de la solution préparée à l'exemple 3(R)B.

35 La durée nécessaire pour atteindre une chute de pression de 1 kg/cm<sup>2</sup> a été de 4h00. On n'a recueilli que 830 g de PVC.

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

- 1 Procédé de préparation d'une solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S), réalisé au moins en partie en présence du solvant organique liquide (S) et comprenant au
- 5 moins une étape au cours de laquelle on fait réagir, dans un milieu contenant de l'eau, un halogénoformiate d'alkyle avec un peroxyde inorganique, le solvant organique liquide (S) étant choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.
- 10 2 Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxydicarbonate de dialkyle est un peroxydicarbonate de dialkyle dont les radicaux alkyles, linéaires ou branchés, contiennent de 2 à 9 atomes de carbone.
- 3 Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le peroxydicarbonate de dialkyle est un peroxydicarbonate de dialkyle dont
- 15 les radicaux alkyles contiennent de 2 à 4 atomes de carbone..
- 4 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et d'au moins un alcool
- 20 aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 16 atomes de carbone.
- 5 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 2 à 14 atomes de carbone et d'au moins un alcool
- 25 aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.
- 6 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique linéaire saturé comprenant de 4 à 12 atomes de carbone et d'au moins un alcool
- 30 aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 7 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à

6, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés de l'acide laurique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

5 8 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est choisi parmi les esters (E) dérivés de l'acide laurique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.

10 9 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le solvant organique liquide (S) est le laurate de 2-éthyl-1-hexyle.

15 10 Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on prépare le peroxydicarbonate de dialkyle dans une première étape, par mise en réaction, dans un milieu contenant de l'eau et optionnellement le solvant (S), de l'halogénoformiate d'alkyle avec le peroxyde inorganique et en ce que, dans une deuxième étape, on sépare le peroxydicarbonate de dialkyle préparé au cours de la première étape.

20 11 Solution organique d'un peroxydicarbonate de dialkyle dans un solvant organique liquide (S) choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

25 12 Procédé de préparation d'un polymère dérivé d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés halogénés, comprenant une étape de polymérisation au cours de laquelle on polymérise au moins un monomère éthyléniquement insaturé halogéné en suspension aqueuse ou en microsuspension aqueuse, en présence d'un initiateur comprenant au moins un peroxydicarbonate de dialkyle, mis en oeuvre à la polymérisation au moins en partie sous la forme d'une solution organique dans un solvant organique liquide (S) choisi parmi les esters (E) dérivés d'au moins un acide monocarboxylique aliphatique et d'au moins un alcool aliphatique saturé monohydroxylé.

30 13 Procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 12, appliqué à la polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 761063  
FR 1161672

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 99/05102 A1 (SOLVAY [BE]; BODART VINCENT [BE]) 4 février 1999 (1999-02-04) * page 2, ligne 4-18 * * page 4, ligne 36 * * page 6, ligne 30 * -----	1-13	C08F4/34 C08F2/38 C08F14/06
X	WO 97/27229 A1 (SOLVAY [BE]; BODART VINCENT [BE]) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 1, ligne 2-7 * * page 2, ligne 23-24 * * page 3, ligne 6-14 * -----	1-13	
X	EP 0 893 438 A1 (SOLVAY [BE]) 27 janvier 1999 (1999-01-27) * colonne 2, ligne 2-21 * * colonne 2, ligne 45 * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 août 2012		Queste, Sébastien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161672 FA 761063**

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 **31-08-2012**

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 9905102	A1	04-02-1999	AR 016373 A1	04-07-2001
			AU 9161498 A	16-02-1999
			BE 1011295 A3	06-07-1999
			DZ 2565 A1	15-02-2003
			HR P980412 A2	30-04-1999
			ID 20609 A	28-01-1999
			MA 24611 A1	01-04-1999
			WO 9905102 A1	04-02-1999
			ZA 9806498 A	21-01-2000
-----				
WO 9727229	A1	31-07-1997	AR 017595 A2	12-09-2001
			AT 192460 T	15-05-2000
			AU 723766 B2	07-09-2000
			BE 1009969 A3	04-11-1997
			BG 63396 B1	31-12-2001
			BG 102649 A	31-03-1999
			BR 9707080 A	23-03-1999
			CA 2244154 A1	31-07-1997
			CN 1214703 A	21-04-1999
			CN 1515595 A	28-07-2004
			CZ 9802370 A3	16-12-1998
			DE 69701855 D1	08-06-2000
			DE 69701855 T2	30-11-2000
			DZ 2170 A1	01-12-2002
			EP 0876410 A1	11-11-1998
			ES 2148924 T3	16-10-2000
			HR P970047 A2	30-04-1998
			HU 9900981 A2	28-07-1999
			IL 125396 A	29-05-2003
			IL 137055 A	25-07-2004
			JP 4291378 B2	08-07-2009
			JP 4889837 B2	07-03-2012
			JP 2000504365 A	11-04-2000
			JP 2007262080 A	11-10-2007
			JP 2009287029 A	10-12-2009
			NO 983430 A	24-09-1998
			NO 20035017 A	24-09-1998
			PL 328268 A1	18-01-1999
			PT 876410 E	31-10-2000
RO 119887 B1	30-05-2005			
SK 98898 A3	14-02-2000			
TR 9801423 T2	21-10-1998			
UA 63900 C2	16-02-2004			
US 6258906 B1	10-07-2001			
US 2001031846 A1	18-10-2001			
US 2004048995 A1	11-03-2004			

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161672 FA 761063**

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 **31-08-2012**

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 9727229 A1	31-07-1997
		ZA 9700449 A	21-07-1998
-----			
EP 0893438	A1	27-01-1999	AT 215930 T
			15-04-2002
			BE 1011294 A3
			06-07-1999
			DE 69804725 D1
			16-05-2002
			DE 69804725 T2
			28-11-2002
			EP 0893438 A1
			27-01-1999
			JP 4361977 B2
			11-11-2009
			JP 11193269 A
			21-07-1999
			US 6255520 B1
			03-07-2001
			US 2002019555 A1
			14-02-2002
-----			