

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 81 17414**

---

⑤④ Procédé de post-traitement thermique de produits de polymérisation délayables du chlorure de vinyle.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 J 7/08; C 08 F 114/06; C 08 J 3/12.

②② Date de dépôt..... 15 septembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 17 septembre 1980, n° P.30 34 983.8.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 19-3-1982.

---

⑦① Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HULS AG, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Boeke Burkhard, Josef Kalka, Smolinski et Heinz Baukholt.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Serge Gouvernal,  
18, rue Marbeuf, 75008 Paris.

---

Il est déjà connu de post-traiter des poudres de polychlorure de vinyle destinées à la fabrication de pâte en les chauffant de 30 - 40°C au dessus de la température du séchoir (cf. J Delome, Rev. Gén. Caoutch. 40 (1963), n° 10, pages 1467 à 1474).

5 Les poudres de polychlorure de vinyle soumises à ce traitement donnent, une fois additionnées de plastifiants, des pâtes ayant une stabilité au stockage améliorée (voir exemple 2, tableau). Etant donné que les températures du séchoir sont normalement de 55 à 70°C, cela veut dire que l'on chauffe entre 85 et 110°C.

10 Ainsi qu'on a pu le montrer par une expérience comparative (voir tableau, exemple 2), un tel post-traitement conduit à des pâtes ayant un comportement rhéologique indésirable.

C'est pourquoi il est entièrement surprenant que l'on puisse abaisser nettement la viscosité de pâtes de polychlorure de vinyle, en particulier dans le domaine des faibles cisaillements, tout en laissant inchangée la bonne stabilité au stockage, par un procédé de post-traitement thermique de produits de polymérisation délayables du chlorure de vinyle obtenus par copolymérisation en émulsion aqueuse du chlorure de vinyle et éventuellement de mono-  
15 mères copolymérisables, suivi d'un séchage par pulvérisation, procédé caractérisé par le fait que l'on chauffe 20 à 60 % en poids de la poudre séchée par pulvérisation à des températures de 75 à 110°C pendant un temps de 1 seconde à 30 minutes et qu'ensuite on réunit à nouveau cette quantité à la partie non traitée de la  
20 poudre. De préférence, on chauffe 30 à 50 % en poids de la poudre séchée par pulvérisation.

En particulier, on chauffe à des températures de 90 à 100°C. Dans un autre mode d'exécution optimal du procédé, on chauffe pendant 1 seconde à 10 minutes. Dans un mode d'exécution avantageux  
30 du procédé, pour chauffer la partie considérée de la poudre, on la transporte avec du gaz chaud. Dans un autre mode d'exécution avantageux du procédé, on chauffe la partie considérée de la poudre avec du gaz chaud dans un séchoir tourbillonnaire. Dans un autre mode d'exécution avantageux, on chauffe la partie considérée de la  
35 poudre avec du gaz chaud dans un broyeur à poudres.

La durée de l'action thermique est déterminée par le niveau de la température de travail. La durée de l'action thermique

est limitée vers le haut par le fait qu'il intervient une décomposition thermique de la poudre de polychlorure de vinyle.

Quand le fluide que l'on utilise pour le transfert de chaleur, par exemple un gaz, a une température modérée d'environ 90 à 100°C, on calcule en minutes la durée de l'action sur la poudre de polychlorure de vinyle pour établir la température de traitement désirée ; si par contre le fluide a une température de 110 à 170°C par exemple, une durée d'action sur le polychlorure de vinyle de 1 à 10 secondes par exemple sera suffisante.

Quand la poudre de polychlorure de vinyle a atteint une température de traitement de 75 à 85°C, la durée du traitement peut être d'environ 5 à 30 minutes. Une plus longue durée de traitement n'améliore pas le résultat. Si l'on chauffe le polychlorure de vinyle entre 90 et 100°C environ, il faut faire correspondre à ces températures une durée de traitement de 1 à 300 secondes. A des températures de traitement de 105 à 110°C, la durée du traitement est inférieure à 1 seconde.

Des dispersions utilisées pour le séchage par pulvérisation sont habituellement des dispersions de produit d'homopolymérisation ou de copolymérisation de chlorure de vinyle préparées par polymérisation en émulsion. Comme comonomères, on peut utiliser par exemple l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, les éthers vinyliques, l'acrylonitrile et les esters d'acide acrylique.

Le comonomère peut être présent dans le produit de copolymérisation à raison de 20 mol % au maximum, de préférence de 0,2 à 10 mol %.

Comme émulsifiants, on peut utiliser tous les émulsifiants usuels pour la polymérisation du chlorure de vinyle en émulsion comme les alcanesulfonates, alkylsulfates, sulfates d'éther alkylique, alkylbenzènesulfonates et sels d'acides gras.

Comme catalyseurs, on peut utiliser les composés peroxygénés hydrosolubles usuels tels que  $H_2O_2$ , le persulfate de potassium ainsi que les systèmes redox comme ceux qui sont indiqués par exemple dans Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Springer-Verlag, 1965, pages 47 sq.

Les dispersions peuvent contenir des quantités usuelles d'émulsifiant, par exemple 2 % en poids mais aussi des quantités notablement plus grandes, par exemple 3 à 5 % en poids, ou de

moindres quantités pouvant s'abaisser par exemple jusqu'à 0,3 % en poids. La teneur en solides de la dispersion se situe également dans les limites usuelles. Elle peut être par exemple de 30 à 55 % en poids, de préférence elle doit être de 40 à 55 % en poids.

5           La pulvérisation se fait dans des tours de séchage par pulvérisation de type usuel comme celles qui sont décrites par exemple dans Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1951, 1er volume, pages 602 sq. La température de sortie du séchoir, lorsqu'on sèche des types de plastisol, est généralement de 55 à  
10 70°C, la température d'entrée du séchoir de 140 à 180°C.

          Quand on applique le procédé selon l'invention, on soumet à un post-traitement thermique 20 à 60 % en poids de la poudre sèche de polychlorure de vinyle retirée du séchoir à pulvérisation, de préférence 30 à 50 % en poids. En principe, le post-traitement  
15 thermique peut s'effectuer dans tous les appareils à l'aide desquels on peut transférer de la chaleur à la poudre de polychlorure de vinyle. Dans un mode d'exécution avantageux, on transporte pneumatiquement la poudre de polychlorure de vinyle au moyen d'un jet de gaz chaud, par une tuyère comme celle qui est décrite par exemple  
20 dans "Technische Strömungslehre" de B. Eck, 1966, 7ème édition, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, page 328. Comme gaz, on peut utiliser tous les gaz inertes, de préférence l'azote ou l'air. La vitesse de transport doit être de 15 à 40 m/s. Le rapport produit/air est compris entre 1:5 et 1:0,2, de préférence entre  
25 1:4 et 1:0,5. On chauffe l'air de transport entre 90 et 170°C. On règle le rapport produit/air de façon telle que la température du produit à la sortie de la conduite de transport s'établisse entre 75 et 110°C, de préférence entre 90 et 100°C. Pour obtenir l'effet désiré, un temps de séjour de 1 seconde et davantage est nécessaire.

30           Ensuite, on mélange à nouveau la poudre de polychlorure de vinyle ainsi traitée à la poudre non traitée qui représente 80 à 40 % en poids, de préférence 70 à 50 % en poids.

          Dans un autre mode d'exécution avantageux, on traite par un gaz chaud la partie considérée de la poudre de polychlorure de  
35 vinyle, dans un séchoir à couche fluidisée comme celui qui est décrit par exemple dans "Trockner und Trocknungsverfahren" de K. Kröll, 1959, 2ème volume, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg page 281. La vitesse d'afflux du gaz, relativement à la section

libre, doit être de 0,4 à 0,6 m/s. On chauffe le gaz admis entre 95 et 110°C. On règle de préférence le temps de séjour de la poudre dans le séchoir entre 5 et 10 minutes. La température de la poudre de polychlorure de vinyle à la sortie du séchoir peut être de 75  
5 à 100°C.

Dans un autre mode d'exécution avantageux, on chauffe la fraction de poudre de polychlorure de vinyle à post-traiter thermiquement au moyen d'air de broyage chauffé, dans un broyeur à poudres, par exemple un broyeur à plateaux à pointes comme celui  
10 qui est décrit dans "Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik", de W.R.A. Vauck et H.A. Müller, 1974, 4ème édition, Verlag Theodor Steinkopff, page 265 sq.. On utilise habituellement les broyeurs à plateaux à pointes dans le traitement de poudres de polychlorure de vinyle pour pâtes. De préférence, on chauffe l'air de broyage  
15 entre 120 et 140°C de sorte que la poudre de polychlorure de vinyle est chauffée entre 90 et 110°C, de préférence entre 90 et 100°C. Le temps de séjour dans le broyeur est en général de 1 à 10 secondes.

Le procédé selon l'invention est expliqué plus précisément par les exemples suivants :

20                    Exemple 1 (exemple comparatif)

Une tour de pulvérisation du type usuel d'une capacité d'environ 50 m<sup>3</sup> est équipée de 5 buses à deux constituants. La dispersion à pulvériser est obtenue par polymérisation à l'aide d'un mélange émulsifiant formé d'alcanesulfonate, d'alkylsulfate  
25 et de sulfate d'éther alkylique, de la façon décrite à l'exemple 1 du brevet DE 2 428 706. La dispersion a une teneur en solides de 45 % et une teneur en émulsifiant de 2 % relativement au polychlorure de vinyle. La température d'entrée de la tour est de 160°C, la température de sortie de la tour de 60°C, la pression de l'air  
30 de pulvérisation est de 4,2 bar, la quantité d'air de 4 500 Nm<sup>3</sup>/h, le rapport de pulvérisation est de 3,0 kg d'air par kg de dispersion, le débit par buse est de 63 kg de dispersion par heure.

On tamise la poudre de polychlorure de vinyle séchée sur une machine à tamiser équipée d'un tamis à mailles de 500 µm. Le  
35 refus est de 1 %. Avec 100 parties en poids de la poudre de polychlorure de vinyle ainsi obtenue et 60 parties en poids de phtalate de bis-(2-éthylhexyle), (PDO), on prépare une pâte et on mesure sa

viscosité au bout de 2 et 24 heures de stockage, à différentes vitesses de cisaillement, dans un rhéomètre rotatif (appareil : Rheomat 30 de la firme Contraves AG, Zürich). Le facteur d'épaississement FE est une mesure de la stabilité de la pâte au stockage.

- 5 On le détermine en divisant la valeur de viscosité déterminée au bout d'un temps de stockage de 24 heures par la valeur de viscosité déterminée au bout de 2 heures, à une vitesse de cisaillement  $D = 1 \text{ s}^{-1}$ . Le tableau indique la viscosité des pâtes à différentes vitesses de cisaillement ainsi que le facteur d'épaississement FE.

10 Exemple 2 (exemple comparatif)

On opère comme dans l'exemple 1. On conserve pendant 0,25 heure un échantillon représentatif de la poudre séchée de polychlorure de vinyle dans une étuve à 90°C. Le tableau indique la viscosité de la pâte obtenue par délayage de la poudre en un rapport de 100 : 60 et le facteur d'épaississement de la pâte.

Exemple 3a (selon l'invention)

- On opère comme dans l'exemple 1. On transporte pneumatiquement 30 parties en poids de la poudre de polychlorure de vinyle séchée par pulvérisation, au moyen d'un jet d'air chauffé à 110°C, par une tuyère. La vitesse de transport est de 25 m/s, le rapport produit/air de 1/2. La température de la poudre de polychlorure de vinyle, mesurée à l'extrémité d'un parcours de transport de 30 m de longueur, s'établit à 90°C. Après refroidissement de la poudre, on réunit à nouveau celle-ci à 70 parties en poids de la poudre non traitée. La durée du chauffage au dessus de 75°C est d'environ 1,5 secondes. La viscosité de la pâte donnée par le délayage de la poudre mélangée en un rapport de 100 : 60 et le facteur d'épaississement sont indiqués par le tableau.

Exemple 3b (selon l'invention)

- 30 On opère comme dans l'exemple 3a, mais le rapport de mélange entre la poudre post-traitée thermiquement et la poudre non traitée est de 50/50 parties en poids. La viscosité de la pâte et le facteur d'épaississement de la poudre sont indiquées par le tableau.

35 Exemple 4 (selon l'invention)

On opère comme dans l'exemple 1. On fait passer en continu 50 parties en poids de la poudre séchée par pulvérisation à travers

un séchoir à couche fluidisée équipé d'un plateau de fluidisation de  $0,5 \text{ m}^2$ . La vitesse d'afflux de l'air chauffé à  $100^\circ\text{C}$  est de  $0,5 \text{ m/s}$ , relativement à la section libre. La température de la poudre s'établit à  $90^\circ\text{C}$ . On règle à 5 minutes le temps de séjour de la poudre dans le séchoir à couche fluidisée. La durée du chauffage au dessus de  $75^\circ\text{C}$  est de 5 minutes. A la suite du traitement thermique, on mélange la poudre à 50 parties en poids de la poudre non traitée. La viscosité de la pâte, délayée en un rapport de 100 : 60, et le facteur d'épaississement de la poudre, sont indiqués par le tableau.

Exemple 5 (selon l'invention)

On opère comme dans l'exemple 1. On amène 50 parties en poids de la poudre de polychlorure de vinyle séchée par pulvérisation à un broyeur à plateaux à pointes (type HZ de la firme Condux). On amène au broyeur 150 kg de poudre de polychlorure de vinyle par heure, la vitesse du rotor étant de 3000 tours/mn. On chauffe l'air de broyage à  $130^\circ\text{C}$  et on le fait passer à travers le broyeur à raison de  $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . La température de la poudre de polychlorure de vinyle, mesurée à la sortie du broyeur, s'établit à  $95^\circ\text{C}$ . La durée du chauffage au dessus de  $75^\circ\text{C}$  est de 1,1 secondes. A la suite du traitement thermique, on mélange 50 parties en poids de la poudre de polychlorure de vinyle à 50 parties en poids de la poudre de polychlorure de vinyle non traitée. La viscosité de la pâte et le facteur d'épaississement de la poudre mélangée sont indiqués par le tableau.

TABLEAU

Exemple	Viscosité de la pâte (rapport PCV/PDO 100/60), dPa.s à une vitesse de cisaillement D en s <sup>-1</sup>										Facteur d'épaississement ( $\eta_{24\text{ h}} / \eta_{2\text{ h}}$ ) pour D = 1 s <sup>-1</sup>
	D = 0,3 2 h	D = 0,3 24 h	D = 1 2 h	D = 1 24 h	D = 10 2 h	D = 10 24 h	D = 100 2 h	D = 100 24 h	D = 100 2 h	D = 100 24 h	
1 (non traité)	160	350	69	175	40	85	34	54			2,5
2 (technique antérieure)	80	88	160	190	500	600	250	290			1,2
3 a	57	125	42	78	32	55	30	48			1,9
3 b	52	52	40	42	38	43	38	44			1,1
4	50	50	40	44	36	46	36	46			1,1
5	48	53	42	46	40	45	40	45			1,1



REVENDICATIONS

1. Procédé de post-traitement thermique de produits de polymérisation délayables du chlorure de vinyle obtenus par copolymérisation en émulsion aqueuse du chlorure de vinyle et éventuellement de monomères copolymérisables, suivie d'un séchage par pulvérisation, procédé caractérisé par le fait que l'on chauffe  
5 20 à 60 % en poids de la poudre séchée par pulvérisation à des températures de 75 à 110°C pendant un temps de 1 seconde à 30 minutes et qu'ensuite on réunit à nouveau cette quantité à la partie non traitée de la poudre.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on chauffe 30 à 50 % en poids de la poudre séchée par pulvérisation.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on chauffe à des températures de 90 à  
15 100°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on chauffe de 1 seconde à 10 minutes.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on chauffe la partie considérée de la  
20 poudre en la transportant dans un gaz chaud.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on chauffe la partie considérée de la poudre dans un séchoir à couche fluidisée au moyen d'un gaz chaud.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on chauffe la partie considérée de la poudre au moyen de gaz chaud dans un broyeur à poudres.
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé par le fait que comme gaz chaud, on utilise l'air chaud.