

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 495 622**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 16166**

(54) Procédé de polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés et système catalytique utilisé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 F 14/06, 4/38.

(22) Date de dépôt..... 24 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 8 décembre 1980, n° 214 056.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : DART INDUSTRIES INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Birendra K. Patnaik.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention est relative , d'une manière générale , à un procédé de polymérisation de divers monomères éthyléniquement insaturés, en particulier de chlorure de vinyle, dans des systèmes en masse ou en suspension, en utilisant du peroxytpivalate de t-amyle comme initiateur, l'invention englobant également les systèmes catalytiques comprenant ce peroxytpivalate.

On réalise généralement la polymérisation en suspension de chlorure de vinyle à des températures inférieures à 70°C en utilisant des initiateurs solubles organiques. Bien que le peroxyde de lauroyle ait été antérieurement le catalyseur le plus largement utilisé, on a commencé à utiliser couramment , au cours des récentes années , d'autres catalyseurs pour basses températures, notamment l'azo-bis-isobutyronitrile , le peroxydicarbonate de diisopropyle , le peroxytpivalate de t-butyle ainsi que leurs mélanges.

Le choix de l'initiateur nécessite une prise en considération de la nature du catalyseur et de son influence sur le procédé de polymérisation , ainsi que sur les propriétés du chlorure de polyvinyle que l'on produit.

La polymérisation de chlorure de vinyle se caractérise par une courte période d'amorçage , suivie par un taux graduellement croissant de polymérisation. Durant les stades préliminaires de la polymérisation , la vitesse de réaction est inférieure à la vitesse maximale de sorte que l'on n'utilise pas totalement la capacité du réacteur . Un initiateur approprié doit réduire cette période d'amorçage et, du fait d'une vitesse plus constante de polymérisation, il augmente la productivité du réacteur. En outre, un initiateur approprié sera celui qui peut être utilisé , d'une manière générale , en quan-

tités relativement faibles donnant un faible ordre de ramification durant la polymérisation .

Bien que certains peroxyesters, comme le peroxydicarbonate de diisopropyle, soient connus comme offrant certains avantages durant la polymérisation de chlorure de vinyle, leurs désavantages sont cependant une longue période d'amorçage , une vitesse non uniforme de polymérisation , la nécessité d'un transport à basse température et la diminution du rendement aux températures élevées. Le développement d'un initiateur offrant les avantages connus sans les désavantages qui les accompagnent normalement constitue une question importante dans le domaine de la polymérisation du chlorure de vinyle.

Un but de la présente invention est en conséquence de prévoir un procédé de polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés, en particulier de chlorure de vinyle , en présence d'un composé peroxygéné qui n'est pas sujet aux désavantage connus des initiateurs traditionnels formés par des peroxydes, à des températures auxquelles le peroxyde est stable et se manipule facilement . Un autre but de la présente invention est de prévoir un procédé de polymérisation en masse ou en suspension de chlorure de vinyle à des températures inférieures à 70°C , en utilisant un composé peroxygéné approprié, à titre d'initiateur .

On a constaté maintenant qu'une telle amélioration dans la polymérisation de monomères insaturés, en particulier de chlorure de vinyle, peut s'atteindre en employant du peroxyipivalate de t-amyle comme initiateur.

Suivant la présente invention , la polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés , en par-

ticulier de chlorure de vinyle , se réalise en masse ou en suspension , sous les conditions qui leurs sont applicables et qui sont bien connues des spécialistes, en utilisant un système catalytique comprenant du peroxy pivalate de t-amyle comme initiateur . Bien que l'on ait constaté que l'emploi du peroxy pivalate de t-amyle seul comme initiateur donne des résultats très satisfaisants , on peut l'employer en même temps que d'autres initiateurs ou modificateurs bien connus , et ce suivant les désirs.

On a constaté que l'utilisation de peroxy pivalate de t-amyle donne des résultats aussi satisfaisants dans les polymérisations en masse ou en suspension de monomères éthyléniquement insaturés.

D'une façon générale , on utilisera le peroxy pivalate de t-amyle en une concentration d'environ 0,01 à environ 5,0% en poids du monomère vinylique, la concentration préférée se situant dans l'intervalle d'environ 0,05 à environ 1,0% en poids.

Les procédés normalement utilisés dans la polymérisation en masse ou en suspension de chlorure de vinyle sont applicables dans le cas du procédé de l'invention. Des méthodes typiques ont été décrites dans "Encyclopedia of Polymer Science and Technology",14 , 339-343 (1971) .

On peut mener la polymérisation à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure. Dans le procédé habituel , on charge le réacteur à la pression atmosphérique et la pression s'élève lorsque le contenu de ce réacteur est amené à la température de réaction. La pression peut augmenter encore du fait du caractère exothermique de la réaction et elle reste ensuite constante jusqu'à ce que la conversion atteigne environ

70%, puis elle diminue rapidement au fur et à mesure que la réaction se poursuit.

La température de polymérisation peut aller de -50°C à + 70°C pour une polymérisation en masse, bien que l'on préfère des températures de 40 à 60°C. On peut réaliser les polymérisations en suspension à des températures de +5°C à +70°C, bien que les températures préférées soient de l'ordre de 20 à 60°C.

Les concentrations du monomère et de l'eau, par exemple suivant un rapport en poids d'environ 2/1, et les types et concentrations d'agents de mise en suspension sont ceux que l'on prévoit normalement dans une polymérisation en suspension et qui sont bien connus des spécialistes. Des agents habituels de mise en suspension sont l'alcool polyvinyle, l'acétate de polyvinyle partiellement saponifié, la gélatine, la méthylcellulose, un copolymère d'acétate de vinyle et d'anhydride maléique, etc. On peut ajouter divers émulsifiants, tels que des huiles sulfonées et des produits de condensation d'oxyde d'éthylène, pour maîtriser la tension superficielle et la forme des particules. On peut aussi employer des tampons suivant les nécessités, par exemple lorsqu'on utilise de la gélatine comme agent de suspension. On peut employer des agents de transfert de chaîne, tels que des hydrocarbures chlorés et de l'isobutylène, dans la préparation de polymères de bas poids moléculaire.

Bien que l'initiateur peroxygéné de la présente invention soit particulièrement intéressant dans la polymérisation en masse ou en suspension de chlorure de vinyle, on peut l'utiliser également dans la copolymérisation de chlorure de vinyle avec du chlorure de vinylidène, de l'acétate de vinyle et d'autres monomè-

res subissant une copolymérisation avec le chlorure de vinyle.

L'homopolymérisation et la copolymérisation d'autres monomères éthyléniquement insaturés peuvent 5 se réaliser avec l'initiateur peroxygéné de la présente invention. Des exemples de monomères sont l'éthylène, le chlorure de vinylidène, le styrène, le vinyltoluène, le  $\alpha$ -méthylstyrène, le p-chlorostyrène, le p-chlorométhybstyrène, le butadiène, l'isoprène, le pipérylène, 10 le chloroprène, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, les esters acryliques et méthacryliques, notamment l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'octadécyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, 15 l'acrylamide, le méthacrylamide, l'anhydride maléique, 20 etc. De tels monomères éthyléniquement insaturés sont bien connus des spécialistes et ils subissent une homopolymérisation et une copolymérisation en présence de l'initiateur peroxygéné de la présente invention.

L'exemple suivant présente une forme de mise 25 en œuvre de la présente invention mais ne constitue nullement une limitation quelconque du cadre de celle-ci.

Exemple

On charge, dans un autoclave en acier inoxydable d'une contenance de 2 litres, équipé d'un dispositif d'agitation et d'un dispositif de réglage de la température, la formulation suivante en suspension :

630 g d'eau désionisée

30 ml d'une solution aqueuse à 1% de Methocel F-50

30 ml d'une solution aqueuse à 1% de Tween 60

30 ml d'une solution aqueuse à 1% de Span 60

5 Le Tween 60 est du monostéarate de polyoxy-  
éthylène de sorbitane (Atlas Chemical Industries Inc.),  
le Span 60 est du monostéarate de sorbitane (Atlas Che-  
mical Industries Inc.) et le Methocel F-50 est de la  
méthylcellulose ayant une viscosité de 50 centipoises  
10 à 20°C sous forme d'une solution aqueuse à 2% (Dow  
Chemical Co.). On fait barboter de l'azote à travers  
la solution aqueuse pendant 15 minutes.

15 On charge ensuite 0,3 g de peroxyipivalate de  
t-amyle dans le réacteur , puis 300 g de chlorure de  
vinyle liquéfié distillé sont introduits sous pression  
dans ce réacteur.Le conduit de celui-ci est maintenu à  
50°C avec agitation sur une période de 9 heures. Le pro-  
duit polymère résultant est récolté avec un rendement  
de 88%.

20 Il sera évident que l'invention n'est pas  
limitée aux détails donnés ci-dessus car des variantes  
sont évidemment possibles sans sortir pour autant du  
cadre du présent brevet.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères et copolymères de monomères éthyléniquement insaturés, caractérisé en ce qu'il consiste en une polymérisation en masse ou en suspension en présence d'un système catalytique contenant du peroxyde de t-amyle comme initiateur .  
5
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère est le chlorure de vinyle.  
10
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la polymérisation est réalisée à une température de l'ordre de -50°C à + 70°C , en particulier de l'ordre de 20 à 60°C.  
15
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise le peroxyde de t-amyle en une concentration d'environ 0,01 à environ 5,0% en poids du polymère, en particulier en une concentration d'environ 0,05 à environ 20 1,0% en poids.  
20
5. Systèmes catalytiques pour la préparation de polymères et copolymères de monomères éthyléniquement insaturés dans un système en masse ou en suspension, caractérisés en ce qu'ils contiennent , comme initiateur, 25 du peroxyde de t-amyle.