

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 06306

(54) Procédé pour stopper la polymérisation en masse du chlorure de vinyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 F 14/06, 2/42.

(22) Date de dépôt..... 21 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

(71) Déposant : Société RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : François Erard et Salomon Soussan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Guy Coron, Rhône-Poulenc Industries, Service brevets chimie et polymères,
B.P. 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE POUR STOPPER LA POLYMERISATION
EN MASSE DU CHLORURE DE VINYLE

La présente invention vise un procédé pour stopper la polymérisation en masse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec au moins un autre monomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle. Dans un but de simplification on utilise dans la présente description les expressions "composition monomère" et "composition monomère à base de chlorure de vinyle" pour désigner le chlorure de vinyle seul ou en mélange avec au moins un autre monomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle. Ladite composition monomère contient au moins 70 % en poids de chlorure de vinyle.

La polymérisation en masse est une technique couramment utilisée pour la préparation de polymères et de copolymères à base de chlorure de vinyle.

La polymérisation en masse d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle progresse d'abord dans la composition monomère liquide. En raison de l'insolubilité du polymère ou du copolymère dans la composition monomère le produit de la réaction se sépare à l'état solide au cours de la polymérisation, sous forme de particules que l'on maintient en suspension dans la composition monomère liquide en soumettant le milieu réactionnel à agitation. Lorsque la teneur pondérale du milieu réactionnel en polymère ou copolymère atteint une valeur de l'ordre de 15 %, sa consistance devient comparable à celle du lait caillé soumis à agitation. Cette consistance croît jusqu'à ce que la composition monomère ne forme plus une phase liquide continue, ce qui se produit dès que la teneur pondérale du milieu réactionnel en polymère ou copolymère atteint une valeur de l'ordre de 25 %, valeur au-delà de laquelle le milieu réactionnel est dans un état proche de l'état pulvérulent. Le milieu réactionnel est maintenu dans cet état grâce à la poursuite de l'agitation, qui empêche la prise en bloc du produit de la réaction, jusqu'à obtention, en fin de polymérisation, après dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi, du polymère ou du copolymère à l'état pulvérulent sec.

La polymérisation en masse d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle est généralement réalisée en présence d'au moins un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres tel

que, par exemple, un peroxyde organique ou un composé azoïque. Etant donnée l'exothermicité de la réaction de polymérisation il convient de prendre des dispositions permettant de la contrôler efficacement. Il convient en particulier de prévoir une bonne agitation et une bonne régulation thermique du milieu réactionnel. Ces dispositions sont particulièrement importantes dans le cas où on réalise des opérations à l'échelle industrielle, par exemple dans des réacteurs de capacité égale ou supérieure à 50 m³, à des vitesses de polymérisation élevées, correspondant à des taux de conversion horaire de la composition monomère mise en oeuvre pouvant atteindre 50 %.

Lorsqu'une défectuosité imprévue d'un ou de plusieurs organes de régulation de la pression intervient en cours de polymérisation, la réaction s'emballe, ce qui, par suite de l'élévation incontrôlable de la température du milieu réactionnel qui en résulte, provoque dans tous les cas une dégradation du polymère. Dans le cas où on ne parvient pas à maîtriser rapidement l'emballement de la réaction il peut en résulter des inconvénients beaucoup plus graves tels que l'explosion d'un ou plusieurs des disques de sécurité dont est équipé le réacteur et la perte de monomère, voire de polymère. C'est ce qui se produit notamment en cas d'arrêt du dispositif d'agitation pouvant résulter d'une panne électrique ou d'un incident mécanique ou en cas d'entartrage des parois de la double enveloppe ou des réfrigérants condenseurs dont sont équipés les réacteurs. L'arrêt du dispositif d'agitation fait courir en outre le risque de prise en bloc du polymère ou du copolymère formé.

Pour des raisons de sécurité et d'économie, il est donc indispensable de disposer d'un procédé efficace pour stopper, si besoin est, la polymérisation en masse de la composition monomère à base de chlorure de vinyle.

On a déjà proposé dans ce but d'ajouter de l'oxyde nitrique au milieu réactionnel, en tant qu'inhibiteur de polymérisation gazeux de grande puissance. On a constaté que cet inhibiteur de polymérisation permet de stopper la réaction de polymérisation en masse d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle réalisée en présence d'au moins un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres, quelle que soit la teneur pondérale en polymère ou copolymère du milieu réactionnel dans le cas où l'agitation n'est

pas arrêtée et au-delà d'une teneur pondérale d'environ 27 % dans le cas où l'agitation est arrêtée. Il est alors possible dans ces conditions d'attendre, sans risque de prise en bloc du polymère ou du copolymère formé, soit le retour du courant électrique, soit le dépannage qui permettra d'effectuer le dégazage, sous agitation, de la composition monomère qui n'a pas réagi ou de poursuivre la polymérisation après addition, éventuellement, d'au moins un initiateur de polymérisation.

L'oxyde nitrique présente pour l'emploi demandé une très grande efficacité : le taux nécessaire pour stopper la polymérisation est très faible et généralement compris entre 0,14 et 10 parties en poids pour 1 partie en poids de l'initiateur ou des initiateurs de polymérisation générateurs de radicaux libres exprimés, comme il est explicité plus loin, en oxygène actif. En raison de sa faible température d'ébullition, - 153°C, l'oxyde nitrique s'élimine très facilement au cours du dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi. Il n'a pas d'effet rémanent prononcé et n'affecte donc que très peu le déroulement des opérations de polymérisation ultérieures. Cependant il présente un risque d'inflammation, et par suite également d'explosion, dans le cas où le mélange gazeux de la composition monomère et de l'oxyde nitrique est à une température supérieure à 30°C et comporte plus de 35 % en poids d'oxyde nitrique.

La demanderesse a trouvé un procédé, selon lequel on introduit de l'oxyde nitrique dans le milieu réactionnel, qui permet de stopper la polymérisation en masse d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle réalisée en présence d'au moins un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres, quelle que soit la teneur pondérale en polymère ou copolymère dudit milieu réactionnel dans le cas où l'agitation n'est pas arrêtée et au-delà d'une teneur pondérale d'environ 27 % dans le cas où l'agitation est arrêtée, sans courir les risques précités.

Le procédé objet de la présente invention s'applique à n'importe quel système de polymérisation ou copolymérisation en masse du chlorure de vinyle. Il s'applique notamment aux systèmes de polymérisation ou copolymérisation rencontrés dans chacune des phases des techniques en deux phases décrites dans les brevets français n° 1 357 736, n° 1 382 072, n° 1 436 744, n° 1 450 464,

n° 1 574 734 et n° 1 605 157. Ces techniques permettent de préparer des polymères et des copolymères à base de chlorure de vinyle sous forme pulvérulente. Elles consistent à réaliser les opérations de polymérisation ou de copolymérisation en assurant une vitesse d'agitation aussi élevée que possible au cours d'une première phase, et ce jusqu'à ce que l'on obtienne un taux de conversion de la composition monomère de l'ordre de 5 à 15 % et de préférence de l'ordre de 8 à 12 %, puis à réduire la vitesse d'agitation au cours de la deuxième phase de la réaction à une valeur aussi faible que possible, restant cependant suffisante pour assurer de bons échanges thermiques au sein du milieu réactionnel, et ce jusqu'en fin de ladite réaction.

Selon ces techniques les deux phases, effectuées la première sous agitation de turbulence élevée, la seconde sous vitesse d'agitation lente, sont réalisées soit dans un seul autoclave, soit dans des autoclaves différents, les deux phases dites alors pour la première de prépolymérisation et pour la seconde de polymérisation finale ayant lieu dans des appareillages appropriés dits prépolymériseurs et polymériseurs. Selon ces techniques la première phase est réalisée sur un milieu réactionnel comprenant la composition monomère à base de chlorure de vinyle et un ou plusieurs initiateurs de polymérisation. Selon ces techniques également la deuxième phase est réalisée sur un milieu réactionnel comprenant la composition monomère/polymère issue de la première phase de polymérisation, éventuellement une composition monomère complémentaire à base de chlorure de vinyle, identique à ou différente de celle mise en oeuvre au cours de la première phase, et éventuellement un ou plusieurs initiateurs de polymérisation supplémentaires.

Selon le procédé de l'invention on introduit l'oxyde nitrique dans le milieu réactionnel en mélange avec de l'azote. Le rapport pondéral oxyde nitrique/azote est généralement compris entre 0,1 et 0,5.

Un avantage inattendu de l'invention est que la quantité d'oxyde nitrique à utiliser n'est pas supérieure à celle qui est nécessaire dans le cas où l'oxyde nitrique est utilisé seul.

Pour effectuer la réaction de polymérisation on utilise habituellement comme initiateurs de polymérisation des générateurs de radicaux libres tels que des peroxydes organiques comme le peroxyde

de lauroyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde d'isobutyroyle, le peroxyde de dichloracétyle, le peroxyde de trichloracétyle ; des peroxydicarbonates comme le peroxydicarbonate d'éthyle, le peroxydicarbonate d'éthyle hexyle, le peroxydicarbonate d'isopropyle, le peroxydicarbonate d'isobutyle ; le perméthoxyacétate de tertibutyle ; le peréthoxyacétate de tertibutyle ; le perphénoxy 2 propionate de tertibutyle ; des composés azoïques tels que le 2-2' azo-bis(2-4 diméthylvaléronitrile). Chaque initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres peut être exprimé en oxygène actif. Dans le cas d'un composé peroxydé 1 molécule dudit composé peroxydé libère par décomposition 1 ion oxygène, c'est-à-dire correspond à 1 atome d'oxygène actif. Dans le cas d'un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres autre qu'un composé peroxydé il est admis de l'exprimer en oxygène actif en considérant également que 1 molécule dudit initiateur de polymérisation correspond à 1 atome d'oxygène actif. On utilise généralement 0,025 à 0,04 %, en poids par rapport à la composition monomère mise en oeuvre, de l'initiateur ou des initiateurs de polymérisation exprimés en oxygène actif. La température de polymérisation est généralement comprise entre 10 et 80°C et de préférence entre 20 et 75°C.

Selon l'invention le taux d'oxyde nitrique est généralement compris entre 0,14 et 10 parties en poids pour 1 partie en poids de l'initiateur ou des initiateurs de polymérisation exprimés en oxygène actif. Il est d'autant plus élevé, toutes choses égales par ailleurs, que la quantité d'initiateur de polymérisation est plus élevée. Toutes choses égales par ailleurs, il est plus élevé dans le cas où l'agitation du milieu réactionnel est arrêtée que dans le cas où elle ne l'est pas. Toutes choses égales par ailleurs, il est également plus élevé dans le cas où la composition monomère forme une phase liquide continue que dans le cas où le milieu réactionnel est dans un état proche de l'état pulvérulent.

L'introduction du mélange d'oxyde nitrique et d'azote dans le milieu réactionnel peut se faire à un moment quelconque de l'avancement de la réaction de polymérisation, c'est-à-dire pour n'importe quelle valeur de la teneur pondérale en polymère ou copolymère dudit milieu réactionnel. Elle est réalisée en un ou plusieurs endroits du

milieu réactionnel, cette manière de faire étant parfaitement à la portée de l'homme de l'art et dépendant essentiellement du type de réacteur utilisé. C'est ainsi que lorsqu'on emploie un réacteur de polymérisation de type vertical tel que décrit dans le brevet français n° 73 05537, publié sous le n° 2 218 350, l'introduction peut se faire en un seul endroit, à la partie supérieure du réacteur. Lorsqu'on emploie par contre un réacteur de polymérisation de type horizontal tel que décrit dans le brevet français n° 71 24990, publié sous le n° 2 145 070, il est préférable d'introduire le mélange en plusieurs endroits, par exemple en deux endroits situés aux deux extrémités de la partie supérieure du réacteur. Pour une efficacité maximale, et dans le cas où le dispositif d'agitation dont est muni le réacteur fonctionne normalement, on disperse avantageusement le mélange d'oxyde nitrique et d'azote au sein du milieu réactionnel au moyen dudit dispositif d'agitation.

Après que la polymérisation a été stoppée selon le procédé de l'invention on peut attendre, sans risque de prise en bloc du polymère ou du copolymère formé, soit le retour du courant électrique, soit le dépannage permettant d'effectuer le dégazage, sous agitation, de la composition monomère qui n'a pas réagi ou de poursuivre la polymérisation après addition, éventuellement, d'au moins un initiateur de polymérisation.

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

Exemple 1

Cet exemple est donné à titre comparatif.

Dans un prépolymériseur de 27 m³ de capacité, en acier inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation comprenant une hélice marine surmontée d'une turbine à 6 pales plates, on introduit 14,8 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 0,8 t de chlorure de vinyle. On introduit également 2,024 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 182 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 60 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 69°C, ce qui correspond à une pression relative de 11,5 bars dans le prépolymériseur.

Après 12 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 8 %, le prépolymérisat est transféré dans un polymériseur horizontal de 48 m³ de capacité, en acier inoxydable, préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 11 t de chlorure de vinyle, 4,509 kg de peroxyde d'acétyle-cyclohexanesulfonyle correspondant à 325 g d'oxygène actif et 3,337 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 300 g d'oxygène actif. Le polymériseur est du type décrit dans le brevet français n° 71 24990, publié sous le n° 2 145 070. Il est muni d'une double enveloppe et d'un agitateur à cadres creux et surmonté de deux réfrigérants condenseurs à faisceau tubulaire refluant directement dans le polymériseur le monomère liquéfié issu à l'état de vapeur du milieu réactionnel. Une pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en série la double enveloppe et l'agitateur. Une autre pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en parallèle les réfrigérants condenseurs. La vitesse d'agitation est réglée à 7 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 56°C, ce qui correspond à une pression relative de 8,3 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 3 heures.

Après dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi on recueille 19,25 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 2

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 1 mais dès que la pression relative dans le polymériseur atteint 8,3 bars on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 1,5 minute. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 583 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,5 bars en 2 minutes puis diminue et atteint à nouveau 8,3 bars en 3 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 4,75 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 3

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 1 mais après 2,92 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 2 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 125 g d'oxyde nitrique et de 1050 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,6 bars en 2,5 minutes puis diminue et atteint 8,3 bars en 11 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 19,15 tonnes de chlorure de polyvinyle.

Exemple 4

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 1 mais après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne de courant électrique en arrêtant l'agitation et en interrompant le fonctionnement des deux pompes de circulation d'eau.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 8,6 bars en 2 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 2,5 kg d'oxyde nitrique et de 5,83 kg d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 10,5 bars en 2 minutes puis diminue et atteint 8,3 bars en 28 minutes.

On rétablit l'agitation dans le polymériseur et la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 13 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 5

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 1 mais après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne de courant électrique en arrêtant l'agitation et en interrompant le fonctionnement des deux pompes de circulation d'eau.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 8,6 bars en 2 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote

composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 583 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur, qui était de 8,6 bars au moment de l'introduction du mélange, s'élève à 11 bars en 15 minutes puis diminue et atteint 8,3 bars en 30 minutes.

On rétablit l'agitation dans le polymériseur et la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 13,2 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 6

Cet exemple est donné à titre comparatif.

Dans un prépolymériseur de 30 m³ de capacité, en acier inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation comprenant une hélice marine surmontée d'une turbine à 6 pales plates, on introduit 17,5 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 1,5 t de chlorure de vinyle. On introduit également 2,559 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 230 g d'oxygène actif. Le prépolymériseur est muni d'une double enveloppe et surmonté d'un réfrigérant condenseur à faisceau tubulaire refluant directement dans le prépolymériseur le monomère liquéfié issu à l'état de vapeur du milieu réactionnel. Une pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant la double enveloppe. Une autre pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant le réfrigérant condenseur. La vitesse d'agitation est réglée à 108 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 66°C, ce qui correspond à une pression relative de 10,8 bars dans le prépolymériseur.

Après 20 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 11 %, le prépolymérisat est transféré dans un polymériseur vertical de 50 m³ de capacité, en acier inoxydable, préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 10,5 t de chlorure de vinyle, 1,780 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 160 g d'oxygène actif et 6,468 kg de peroxyde de lauroyle correspondant à 260 g d'oxygène actif. Le polymériseur est du type décrit dans le brevet français n° 73 05537, publié sous le n° 2 218 350. Il est muni d'une double enveloppe et de deux agitateurs creux à commande indépendante, l'un A constitué par un ruban

enroulé en spires hélicoïdales sur un arbre rotatif traversant la partie supérieure du polymériseur selon son axe, l'autre B constitué par deux bras épousant la forme du fond bombé du polymériseur et raccordés à un tourillon traversant le fond du polymériseur selon son axe. Il est surmonté d'un réfrigérant condenseur à faisceau tubulaire refluant directement dans le polymériseur le monomère liquéfié issu à l'état de vapeur du milieu réactionnel. Une pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en série la double enveloppe et l'agitateur A. Une autre pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en parallèle l'agitateur B et le réfrigérant condenseur. La vitesse d'agitation de l'agitateur A est réglée à 25 tr/min et celle de l'agitateur B à 15 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 70°C, ce qui correspond à une pression relative de 11,9 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 3,5 heures.

Après dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi on recueille 16,7 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 7

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 6 mais après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne de courant électrique en arrêtant l'agitation et en interrompant le fonctionnement des deux pompes de circulation d'eau dont est équipé l'ensemble formé par le polymériseur et son réfrigérant condenseur.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 12,2 bars en 3 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 6,04 kg d'oxyde nitrique et de 14 kg d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 12,6 bars en 10 minutes puis diminue et atteint 11,9 bars en 12 minutes.

On rétablit l'agitation dans le polymériseur et la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 10,6 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 8

Cet exemple est donné à titre comparatif.

Les conditions de prépolymérisation et l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 6.

Après 20 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 11 %, le prépolymérisat est transféré dans le polymériseur préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 9 t de chlorure de vinyle, 6,937 kg de peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle correspondant à 500 g d'oxygène actif et 1,891 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 170 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation de l'agitateur A est réglée à 25 tr/min et celle de l'agitateur B à 15 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 45°C, ce qui correspond à une pression relative de 6,3 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 5,25 heures.

Après dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi on recueille 16 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 9

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 8 mais après 3 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau dont est équipé l'ensemble formé par le polymériseur et son réfrigérant condenseur, en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 7 bars en 3 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 2500 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 7,3 bars en 2 minutes puis diminue et atteint 6,3 bars en 10 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 9,5 t de chlorure de polyvinyle.

Exemple 10

L'appareillage est le même que dans l'exemple 6.

On introduit dans le prépolymériseur 17,5 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 1,5 t de chlorure de vinyle. On introduit également 2,559 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 230 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 108 tr/min.

On chauffe le milieu réactionnel en vue de le porter en 35 minutes à la température de 66°C, ce qui correspond à une pression relative de 10,8 bars. Après 30 minutes de chauffage, alors que la pression relative dans le prépolymériseur est de 10 bars, on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau dont est équipé l'ensemble formé par le prépolymériseur et son réfrigérant condenseur, en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le prépolymériseur s'élève à 11,5 bars en 4 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 800 g d'oxyde nitrique et de 6,7 kg d'azote. La pression relative dans le prépolymériseur s'élève à 11,8 bars en 2 minutes puis diminue et atteint 10 bars en 5 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits, transfère le prépolymérisat dans le polymériseur préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 480 kg de chlorure de polyvinyle.

Exemple 11

Cet exemple est donné à titre comparatif.

L'appareillage est le même que dans l'exemple 6.

On introduit dans le prépolymériseur 16,5 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 1,5 t de chlorure de vinyle. On introduit également 600 kg d'acétate de vinyle et 2,559 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 230 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 108 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 69°C, ce qui correspond à une pression relative de 11,4 bars dans le prépolymériseur.

Après 20 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 10 %, le prépolymérisat est transféré dans le polymériseur préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 10 t de chlorure de vinyle, 400 kg d'acétate de vinyle, 3,607 kg de peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyl correspondant à 260 g d'oxygène actif et 4,895 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 440 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation de l'agitateur A est réglée à 25 tr/min et celle de l'agitateur B à 15 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée

rapidement et maintenue à 55°C, ce qui correspond à une pression relative de 8,1 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 4,25 heures.

Après dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi on recueille 20,3 t de copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle.

Exemple 12

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 11 mais après 3 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau dont est équipé l'ensemble formé par le polymériseur et son réfrigérant condenseur, en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 3 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 3200 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,3 bars en 2,5 minutes puis diminue et atteint 8,1 bars en 3,5 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi.

On recueille 15,6 t de copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle.

Exemple 13

Cet exemple est donné à titre comparatif.

L'appareillage est le même que dans l'exemple 1.

On introduit dans le prépolymériseur 14,2 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 0,7 t de chlorure de vinyle. On introduit également 203 kg d'isobutène et 2,291 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 206 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 60 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 69°C, ce qui correspond à une pression relative de 11,3 bars dans le prépolymériseur.

Après 15 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 8 %, le prépolymérisat est transféré dans le polymériseur, préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 10,5 t de chlorure de vinyle, 157 kg d'isobutène,

3,385 kg de peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle correspondant à 244 g d'oxygène actif et 5,418 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 487 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 7 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 55°C, ce qui correspond à une pression relative de 8 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 4 heures.

Après dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi on recueille 18,5 t de copolymère de chlorure de vinyle et d'isobutène.

Exemple 14

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 13 mais dès que la pression relative dans le polymériseur atteint 8 bars on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 1,5 minute. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 585 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,6 bars en 2,15 minutes puis diminue et atteint à nouveau 8 bars en 3 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi.

On recueille 4,65 t de copolymère de chlorure de vinyle et d'isobutène.

Exemple 15

Cet exemple est donné à titre comparatif.

L'appareillage est le même que dans l'exemple 1.

On introduit dans le prépolymériseur 13,7 t de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 0,7 t de chlorure de vinyle. On introduit également 325 kg de propylène et 2,965 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 266,5 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 60 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 69°C, ce qui correspond à une pression relative de 12 bars dans le prépolymériseur.

Après 20 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 8 %, le prépolymérisat est transféré dans le poly-

mériseur, préalablement purgé par dégazage de 1 t de chlorure de vinyle et contenant 10 t de chlorure de vinyle, 250 kg de propylène, 5,883 kg de peroxyde d'acétylecyclohexanesulfonyle correspondant à 424 g d'oxygène actif et 8,922 kg de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 802 g d'oxygène actif. La vitesse d'agitation est réglée à 7 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 55°C, ce qui correspond à une pression relative de 8,4 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 4,5 heures.

Après dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi on recueille 18,4 t de copolymère de chlorure de vinyle et de propylène.

Exemple 16

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 15 mais après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne des deux pompes de circulation d'eau en interrompant leur fonctionnement.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,5 bars en 2,25 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 250 g d'oxyde nitrique et de 2500 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,9 bars en 3,5 minutes puis diminue et atteint 8,4 bars en 7 minutes.

On rétablit la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage de la composition monomère qui n'a pas réagi.

On recueille 8,25 t de copolymère de chlorure de vinyle et de propylène.

Exemple 17

Cet exemple est donné à titre comparatif.

Dans un prépolymériseur de 200 litres de capacité, en acier inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation comprenant une turbine à 6 pales plates, on introduit 154 kg de chlorure de vinyle et purge l'appareil par dégazage de 14 kg de chlorure de vinyle. On introduit également 18,69 g de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 1,68 g d'oxygène actif. Le prépolymériseur est muni d'une double enveloppe et surmonté d'un réfrigérant condenseur à faisceau tubulaire refluant directement dans le prépolymériseur le monomère liquéfié issu à l'état de vapeur du milieu réactionnel. Une pompe

assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant la double enveloppe. Une autre pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant le réfrigérant condenseur. La vitesse d'agitation est réglée à 400 tr/min.

La température du milieu réactionnel dans le prépolymériseur est portée et maintenue à 69°C, ce qui correspond à une pression relative de 11,5 bars dans le prépolymériseur.

Après 15 minutes de prépolymérisation, le taux de conversion étant voisin de 10 %, le prépolymérisat est transféré dans un polymériseur vertical de 400 litres de capacité, en acier inoxydable préalablement purgé par dégazage de 25 kg de chlorure de vinyle et contenant 90 kg de chlorure de vinyle, 24,98 g de peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle correspondant à 1,8 g d'oxygène actif et 25,03 g de peroxydicarbonate d'éthyle correspondant à 2,25 g d'oxygène actif. Le polymériseur est du type décrit dans le brevet français n° 73 05537, publié sous le n° 2 218 350. Il est muni d'une double enveloppe et de deux agitateurs creux à commande indépendante, l'un A constitué par un ruban enroulé en spires hélicoïdales sur un arbre rotatif traversant la partie supérieure du polymériseur selon son axe, l'autre B constitué par deux bras épousant la forme du fond bombé du polymériseur et raccordés à un tourillon traversant le fond du polymériseur selon son axe. Il est surmonté d'un réfrigérant condenseur à faisceau tubulaire refluant directement dans le polymériseur le monomère liquéfié issu à l'état de vapeur du milieu réactionnel. Une pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en série la double enveloppe et le réfrigérant condenseur. Une autre pompe assure la circulation d'eau de réglage des échanges thermiques dans un circuit comprenant en série l'agitateur A et l'agitateur B. La vitesse d'agitation de l'agitateur A est réglée à 70 tr/min et celle de l'agitateur B à 5 tr/min. La température du milieu réactionnel est portée rapidement et maintenue à 57°C, ce qui correspond à une pression relative de 8,3 bars dans le polymériseur. La polymérisation dans le polymériseur dure 3,25 heures.

Après dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi on recueille 173 kg de chlorure de polyvinyle.

Exemple 18

Cet exemple est donné à titre comparatif.

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 17 mais après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule une panne de courant électrique en arrêtant l'agitation et en interrompant le fonctionnement des deux pompes de circulation d'eau dont est équipé l'ensemble formé par le polymériseur et son réfrigérant condenseur.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 2,5 minutes. On introduit alors 2,5 g d'oxyde nitrique. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,5 bars en 13 minutes puis diminue et atteint 8,3 bars en 11 minutes.

On rétablit l'agitation dans le polymériseur et la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 110 kg de chlorure de polyvinyle.

Exemple 19

Les conditions de prépolymérisation et de polymérisation ainsi que l'appareillage sont les mêmes que dans l'exemple 18 et après 2 heures de polymérisation dans le polymériseur on simule la même panne que dans l'exemple 18.

La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9 bars en 2,5 minutes. On introduit alors un mélange d'oxyde nitrique et d'azote composé de 2,5 g d'oxyde nitrique et de 12 g d'azote. La pression relative dans le polymériseur s'élève à 9,4 bars en 13 minutes puis diminue et atteint 8,3 bars en 10 minutes.

On rétablit l'agitation dans le polymériseur et la circulation d'eau dans les deux circuits et procède au dégazage du chlorure de vinyle qui n'a pas réagi.

On recueille 110 kg de chlorure de polyvinyle.

REVENDICATIONS

1) Procédé pour stopper la polymérisation en masse d'une composition monomère à base de chlorure de vinyle réalisée en présence d'au moins un initiateur de polymérisation générateur de radicaux libres, selon lequel on introduit de l'oxyde nitrique dans le milieu réactionnel, caractérisé par le fait que l'oxyde nitrique est introduit en mélange avec de l'azote.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport pondéral oxyde nitrique/azote est compris entre 0,1 et 0,5.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le taux d'oxyde nitrique est compris entre 0,14 et 10 parties en poids pour 1 partie en poids de l'initiateur ou des initiateurs de polymérisation exprimés en oxygène actif.