



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 650 520 A5

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 08 F 210/02  
C 08 J 5/18

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

// (C 08 F 210/02, 220:18, 222:06)

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

<p>⑰ Numéro de la demande: 200/82</p> <p>⑳ Date de dépôt: 14.01.1982</p> <p>㉓ Priorité(s): 27.01.1981 FR 81 01430</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 31.07.1985</p> <p>㉕ Fascicule du brevet publié le: 31.07.1985</p>	<p>㉖ Titulaire(s): Société Chimique des Charbonnages S.A., Paris-La-Défense 2 (FR)</p> <p>㉗ Inventeur(s): Decroix, Jean-Claude, Arras (FR) Machon, Jean-Pierre, Bethune (FR)</p> <p>㉘ Mandataire: Micheli &amp; Cie, ingénieurs-conseils, Genève</p>
---	--

⑤④ **Terpolymères d'éthylène, un procédé pour leur fabrication et leur utilisation à la fabrication de films.**

⑤⑦ Ces composés, d'indice de fluidité compris entre 1 et 500 dg/mn, comprennent de 88 à 98,7 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, de 1 à 10 % en moles de motifs dérivés d'au moins un ester choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle, dont le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone, et de 0,3 à 3 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique, et présentent un indice de polydispersité supérieur à 6.

Ils peuvent être obtenus par copolymérisation des constituants ci-dessus sous une pression de 1000 à 3000 bars et à une température comprise en 170 et 280°C. Ces terpolymères sont notamment utilisables dans la réalisation de films minces (10 à 50 µm), par exemple pour la fabrication d'emballages.

## REVENDEICATIONS

1. Terpolymère de l'éthylène d'indice de fluidité compris entre 1 et 500 dg/min, comprenant:

- de 88 à 98,7% en moles de motifs dérivés de l'éthylène,
- de 1 à 10% en moles de motifs dérivés d'au moins un ester choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle, ledit groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et
- de 0,3 à 3% en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique, caractérisé en ce que son indice de polydispersité est supérieur à 6.

2. Terpolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa température Vicat est comprise entre 30 °C et 85 °C.

3. Terpolymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 5% en moles de motifs dérivés d'un quatrième comonomère choisi parmi les  $\alpha$ -oléfines ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les monomaléates d'alkyle et les maléates de dialkyle dont les groupes alkyle ont de 1 à 6 atomes de carbone, l'acétate de vinyle et le monoxyde de carbone.

4. Terpolymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,3 à 1% en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique et en ce que son indice de fluidité est compris entre 1 et 10 dg/min.

5. Terpolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'ester est le méthacrylate de butyle.

6. Terpolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'ester est l'acrylate de butyle.

7. Terpolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'ester est l'acrylate d'éthyle.

8. Procédé de fabrication d'un terpolymère selon la revendication 1, consistant à copolymériser, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, un mélange composé de 94 à 99% en poids d'éthylène, de 0,7 à 5% en poids d'au moins un ester (méth)acrylique et de 0,2 à 0,9% en poids d'anhydride maléique dans un réacteur maintenu sous une pression de 1000 à 3000 bar et à une température de 170 à 280 °C, à détendre puis à séparer le mélange de monomère et du terpolymère formé dans le réacteur, et enfin à recycler vers le réacteur le mélange d'éthylène et de monomères précédemment séparé, caractérisé en ce que le mélange recyclé vers le réacteur comprend de 99 à 99,8% d'éthylène et de 0,2 à 1% d'ester (méth)acrylique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est choisi parmi le peroxydicarbonate de 2-éthylhexyle, le peroxyde de ditertiobutyle, le perbenzoate de tertio-butyle et l'éthyl-2 perhexanoate de terbutyle.

10. Utilisation d'un terpolymère selon la revendication 6 à la fabrication de films d'épaisseur comprise entre 10 et 500  $\mu$ m (microns).

La présente invention concerne des polymères de l'éthylène comprenant des motifs dérivés de l'anhydride maléique et leur utilisation à la fabrication de films.

Le brevet français N° 1323379 décrit des terpolymères d'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique, de faible cristallinité, utilisés comme modificateurs des cires de pétrole à raison de 5 à 10% en poids dans lesdites cires, pour l'enduction sur papier.

La présente invention a pour objet des polymères améliorés comprenant d'une part l'éthylène à titre de monomère principal, et d'autre part au moins deux comonomères dont un ester (méth)acrylique et l'anhydride maléique. Facultativement ils peuvent comprendre un quatrième monomère copolymérisable avec les trois premiers et ils sont alors qualifiés de tétrapolymères.

Les polymères selon l'invention comprennent:

- de 88 à 98,7% en moles de motifs dérivés de l'éthylène,
- de 1 à 10% en moles de motifs dérivés d'au moins un ester choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle, ledit groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

— de 0,3 à 3% en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique.

Ils sont caractérisés par un indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73) compris entre 1 et 500 dg/min, un indice de polydispersité Mw/Mn supérieur à 6 et une température Vicat comprise entre 30 °C (fortes teneurs en comonomères) et 85 °C (faibles teneurs).

Lorsque les polymères selon l'invention comprennent un quatrième comonomère, celui-ci peut être choisi parmi les  $\alpha$ -oléfines ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les monomaléates d'alkyle et les maléates de dialkyle dont les groupes alkyle ont de 1 à 6 atomes de carbone, l'acétate de vinyle, le monoxyde de carbone, et peut être présent à raison de jusqu'à 5% en moles, la proportion de l'éthylène dans le tétrapolymère étant alors diminuée d'autant par rapport à la gamme indiquée ci-dessus.

Le procédé de fabrication des polymères selon l'invention consiste à copolymériser, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, un mélange composé de 94 à 99% en poids d'éthylène, de 0,7 à 5% en poids d'ester (méth)acrylique et de 0,2 à 0,9% en poids d'anhydride maléique dans un réacteur maintenu sous une pression de 1000 à 3000 bar et à une température de 170° à 280° C, à détendre puis à séparer le mélange de monomère et du polymère formé dans le réacteur, et enfin à recycler vers le réacteur le mélange d'éthylène et de monomères précédemment séparé, le flux recyclé comprenant de 99 à 99,8% d'éthylène et de 0,2 à 1% d'ester (méth)acrylique. Dans le procédé selon l'invention, on peut prévoir une alimentation séparée de l'éthylène frais d'une part, des comonomères et de l'éthylène recyclé d'autre part. L'introduction des comonomères dans le réacteur se fait de préférence par pompage sous pression d'une solution d'anhydride maléique dans l'ester (méth)acrylique, mélange de cette solution avec le flux d'éthylène et homogénéisation dudit mélange avant son entrée dans le réacteur. A titre d'exemple non limitatif, le mélange et l'homogénéisation peuvent être réalisés simultanément dans un dispositif de type Venturi. Bien entendu, il peut être envisagé de séparer l'éthylène et l'ester (méth)acrylique recyclés, mais une telle opération n'apporte pas d'avantages qui permettent de compenser l'augmentation corrélative du coût de fabrication.

A titre d'initiateurs de radicaux libres utilisables dans le cadre de la présente invention on peut citer par exemple le peroxydicarbonate de 2-éthylhexyle, le peroxyde de ditertiobutyle, le perbenzoate de tertio-butyle, l'éthyl-2 perhexanoate de terbutyle. De manière parfaitement connue on pourra aussi utiliser, dans le procédé selon l'invention, un ou plusieurs agents de transfert de chaîne, tels que par exemple l'hydrogène, pour régler et contrôler les caractéristiques du polymère et notamment son indice de fluidité.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre de façon continue soit dans un réacteur autoclave agité comprenant une ou plusieurs zones, soit dans un réacteur tubulaire comme par exemple décrit dans le brevet est-allemand N° 58.387. En aval du réacteur sont situés une vanne de détente puis un séparateur fonctionnant sous une pression de 200 à 500 bar. Le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre un refroidissement du mélange de polymère et de monomères entre la vanne de détente et le séparateur, par exemple conformément au brevet français N° 2313399 en injectant de l'éthylène à une pression inférieure à celle du séparateur, ledit éthylène pouvant être capté en aval d'un échangeur du circuit de recyclage.

Les polymères selon l'invention peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, soit seuls soit en mélange avec d'autres matériaux ou polymères. Comme les copolymères éthylène/ester (méth)acrylique dont ils perfectionnent les propriétés, leurs applications dépendent de l'indice de fluidité obtenu par l'usage de l'agent de transfert de chaîne. Elles dépendent également de la teneur en motifs dérivés de l'anhydride maléique. Ainsi une application importante des polymères selon l'invention ayant un indice de fluidité compris entre 1 et 10 dg/min et comprenant de 0,3 à 1% en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique consiste dans la fabrication de films. Ces films peuvent avoir une épaisseur comprise entre 10 et 500  $\mu$ m (microns) lorsqu'ils sont obtenus à travers une filière plate et

de 25 à 200  $\mu\text{m}$  (microns) lorsqu'ils sont obtenus par extrusion-soufflage. Ils sont utilisés pour la fabrication de sachets, l'emballage alimentaire, l'emballage de fardeaux lourds, et comme films agricoles. L'extrusion-soufflage de ces films est effectuée au moyen de machines conventionnelles, et avec un taux de gonflage compris entre 1 et 3 et un taux de tirage pouvant atteindre quelques dizaines de mètres par minute.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

#### Exemples 1 à 4

On considère un réacteur autoclave cylindrique comprenant trois zones d'un volume de 1 litre chacune et équipé d'un agitateur à palettes. Les zones sont séparées par des écrans à soupape. L'éthylène frais comprimé par un premier compresseur alimente la première zone. La seconde zone est alimentée par un mélange homogène d'éthylène, d'anhydride maléique (AM) et d'acrylate d'éthyle (AE). Enfin une solution d'éthyl-2 perhexanoate de terbutyle dans une coupe d'hydrocarbures est injectée dans la troisième zone. Celle-ci constitue donc la seule zone réactionnelle puisqu'elle met en présence les trois comonomères et un initiateur de radicaux libres. On trouvera dans le tableau I ci-après d'une part les proportions en poids d'anhydride maléique et d'acrylate d'éthyle par rapport à l'éthylène dans la zone réactionnelle et d'autre part la température dans ladite zone. Le réacteur est maintenu sous une pression de 1600 bar. Au fond de la troisième zone du réacteur est placée une vanne de détente permettant d'abaisser la pression à 300 bar. Le mélange du polymère fondu d'une part et des monomères gazeux d'autre part, après avoir traversé la vanne de détente, passe dans une trémie séparatrice. Tandis que le polymère est recueilli au fond de la trémie, les monomères sont acheminés, après passage à travers une trémie de dégraissage, vers un second compresseur. D'autre part, une solution d'anhydride maléique dans l'acrylate d'éthyle est pompée sous pression et acheminée vers l'entrée d'un homogénéiseur de type Venturi où elle est mélangée au flux des monomères recyclés provenant du second compresseur. A la sortie de ce dispositif Venturi, le mélange des trois monomères est acheminé vers un homogénéiseur en spirale puis transféré à la seconde zone du réacteur.

A la sortie de la trémie séparatrice, le terpolymère fabriqué est analysé par spectrophotométrie infrarouge et les proportions en moles de motifs acrylate d'éthyle et de motifs anhydride maléique sont déterminées et indiquées dans le tableau I ci-après. D'autre part l'indice de fluidité du polymère est déterminé selon la norme ASTM D 1238-73 et exprimé en dg/min.

Ensuite on mesure les caractéristiques suivantes du polymère:

- masse volumique  $\rho$ , exprimée en  $\text{g}/\text{cm}^3$  et déterminée selon la norme ASTM D 2839,

- masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ , déterminée par chromatographie de perméation de gel,
- indice de polydispersité, déterminé selon la même méthode et égal au rapport  $M_w/M_n$ ,  $M_w$  étant la masse moléculaire moyenne en poids,

- température Vicat, exprimée en degrés Celsius et déterminée selon la norme NF T 51-012 (1).

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

#### Exemple 5

On utilise le dispositif des exemples précédents pour copolymériser l'éthylène, l'anhydride maléique et l'acrylate d'éthyle dans les conditions suivantes:

pression du réacteur: 1200 bar;  
température de la zone réactionnelle: 180° C

La composition en poids du mélange de monomères dans la zone réactionnelle, la composition en moles du terpolymère obtenu et son indice de fluidité sont indiqués au tableau I ci-après. Le polymère est ensuite analysé et caractérisé par sa masse volumique, sa masse moléculaire  $M_n$  et son indice de polydispersité, mesurés comme décrit précédemment et dont les valeurs figurent au tableau II ci-après.

#### Exemple 6

On utilise le dispositif des exemples précédents pour copolymériser l'éthylène, l'anhydride maléique et le méthacrylate de butyle (MAB) dans les conditions suivantes:

pression du réacteur: 1800 bar;  
température de la zone réactionnelle: 180° C.

Les proportions en poids des comonomères dans la zone réactionnelle sont les suivantes:

4,8 % MAB, 0,38 % AM.

Le polymère obtenu a un indice de fluidité de 30 dg/min (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73).

#### Exemple 7

On utilise le dispositif des exemples précédents pour copolymériser l'éthylène, l'anhydride maléique et l'acrylate de butyle (AB) dans les conditions suivantes:

pression du réacteur: 2300 bar;  
température de la zone réactionnelle: 260° C.

Les proportions en poids des comonomères dans la zone réactionnelle sont les suivantes:

1,3 % AB, 0,23 AM.

Le polymère obtenu a un indice de fluidité de 2 dg/min (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73), une température Vicat de 65° C et une masse volumique de 0,935  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Son analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de mettre en évidence la présence de:

- 2,0 % en moles de motifs dérivés de l'acrylate de butyle,
- 0,8 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique.

#### Exemple 8

On transforme le terpolymère obtenu à l'exemple 2 par extrusion-soufflage à une température de 140° C en un film d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  (microns), le taux de tirage étant égal à 2,5 m/min et le taux de gonflage étant égal à 2. Sur le film obtenu on mesure les propriétés suivantes:

- résistance élastique RE exprimée en  $\text{kg}/\text{cm}^2$  et déterminée selon la norme NF T 51-034,
- résistance à la rupture RR (exprimée en  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) et allongement à la rupture AR (exprimé en pourcentage) déterminés selon la norme ASTM D 882-67.

On trouve les valeurs suivantes, parfaitement équilibrées dans le sens longitudinal et transversal:

RE = 51  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ;

RR = 112  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ;

AR = 540 %.

#### Exemple 9

On transforme le terpolymère obtenu à l'exemple 1 en un film d'épaisseur 100 m, dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 8. Les propriétés mesurées sur ce film sont les suivantes:

RE = 59  $\text{kg}/\text{cm}^2$  RR = 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  AR = 450 %.

(Tableaux en page suivante)

Tableau I

Exemple	T° C	Réacteur		Polymère		I.F.
		% AM	% AE	% AM	% AE	
1	230	0,25	0,85	0,4	1,3	3,8
2	200	0,31	1,16	0,8	2,1	4,8
3	180	0,30	3,5	1,0	4,7	8,2
4	175	0,84	4,4	2,1	7,7	50
5	180	0,36	3,6	1,0	6,7	200

Tableau II

Exemple	1	2	3	4	5
$\rho$	0,930	0,936	0,942	0,960	0,944
Mn	17 500	17 000	15 500	9500	7850
Mw/Mn	10,0	7,2	9,0	8,4	73,5
T Vicat	81	77	51		