

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12370

(54)

Procédé pour la préparation de cires de polyéthylène.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ⁸). C 08 F 10/02.

(22)

Date de dépôt..... 4 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 4 juin 1979, n° 045 331.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.G.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71)

Déposant : Société dite : PRINCETON POLYMER LABORATORIES, INC., résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : Donald E. Hudgin et Thomas Zawadzki.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Michel Nony,
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de cires de polyéthylène.

Le brevet U.S. n° 3 997 624 décrit un procédé de préparation de cires de polyéthylène à point de fusion élevé, en utilisant
5 comme solvant un hydrocarbure aliphatique, tel que l'hexane.

Bien que le procédé décrit dans le brevet U.S. n° 3 997 624 produise une cire de haute qualité, il présente un inconvénient majeur, à savoir qu'il nécessite des quantités relativement grandes de catalyseur. Un autre inconvénient est que l'on
10 doit utiliser un solvant organique volatil.

On a également proposé de polymériser l'éthylène en présence de cire de pétrole fondue, par exemple une cire cristalline ou de paraffine; voir le brevet U.S. n° 2 706 719.

On a maintenant trouvé que l'on peut obtenir une vitesse
15 accrue de polymérisation et des rendements grandement améliorés en cires de polyéthylène en utilisant un procédé combinant (1) l'addition progressive de catalyseur, (2) des températures plus élevées et (3) des pressions plus élevées. Des pressions de 1500 à 3000 psi notamment de 1500 à 2500 psi de préférence 2000 à 3000 psi, et
20 des températures de 120 à 150°C, de préférence 130 à 150°C peuvent être utilisées, en même temps que l'addition progressive de catalyseur, pendant au moins une partie de la durée de la polymérisation. Ceci permet une utilisation plus efficace de l'équipement et il en résulte un coût inférieur de fonctionnement.

25 On rappelle que l'unité psi (ou livre par pouce carrée) représente une pression de 0,07 kg/cm² environ.

La totalité de l'éthylène ne réagit pas initialement, et, en conséquence, on a besoin de nouveaux apports de catalyseur pour une consommation maximale de l'éthylène afin de former la cire de
30 polyéthylène. Le catalyseur peut être introduit 2, 3, 4, 5, 10, 50, 100 fois ou plus. Idéalement, la polymérisation d'éthylène est effectuée de façon continue et le catalyseur est ajouté en plusieurs points le long de la ligne continue d'écoulement de l'éthylène en cours de polymérisation. Là encore le catalyseur peut être ajouté
35 2, 3, 4, 5, 10, 50, 100 fois ou plus et, en fait, il peut être ajouté en un nombre infini de fois, c'est-à-dire de façon continue le long de la ligne d'écoulement de polymérisation.

Généralement on opère en présence d'un solvant inerte ou à transfert de chaîne. Bien que l'on puisse utiliser des solvants d
40 bas poids moléculaire (notamment inférieur ou égal à 200), par

exemple des hydrocarbures, des esters d'acides carboxyliques, des éthers ou des cétones, notamment des solvants hydrocarbonés, en particulier des alcanes, possédant par exemple 5 à 10 atomes de carbone, tels que le pentane, l'hexane, l'octane et le décane, des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène, des cycloalcanes, par exemple le cyclohexane, des éthers (y compris les éthers cycliques) comme le dipropyl éther, le dibutyl éther, l'oxyde de propylène, le dioxolane, le dioxane et le tétrahydrofuranne, des cétones, par exemple l'acétone ou la méthyl éthyl cétone, et des esters d'alkyle d'acides alcanoïques tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le propionate de méthyle, le butyrate d'éthyle et l'acétate d'amyle, par exemple en une quantité de 2 à 100 fois le poids du produit, comme l'enseigne le brevet U.S. n° 3 997 624, on a trouvé préférable d'utiliser une cire d'hydrocarbure aliphatique ou une cire de Fischer-Tropsch fondue. La température peut s'échelonner du point de fusion de la cire jusqu'à 150°C, mais elle est souhaitablement d'au moins 120°C et de préférence d'au moins 130°C.

On peut également utiliser des mélanges desdits solvants.

Lorsqu'une cire de polyéthylène fondue, à haut point de fusion (P.F. 105-120°C) est utilisée comme solvant, une quantité plus grande de la même cire est produite par la polymérisation de l'éthylène, la cire à haut point de fusion agissant comme son propre solvant. En utilisant une telle cire comme solvant, on élimine la nécessité d'un solvant volatil. Cela présente un certain nombre d'avantages, comme l'absence de problèmes de toxicité et de pollution, des conditions de travail plus saines dues à la diminution d'atmosphère toxique, un moindre risque d'incendie et l'élimination du stockage du solvant et des systèmes de récupération. Tout cela correspond à des économies de coût substantielles.

Un certain nombre d'initiateurs à radicaux libres peuvent être utilisés. Comme on opère à des températures élevées (100-150°C) ceux ayant des températures de demi-vie de 10 heures s'élevant à 150°C sont efficaces. Cependant, comme le montrent les exemples ci-dessous un catalyseur à radicaux libres possédant une température de demi-vie de 10 heures relativement basse (40-59°C) peut également être utilisé de façon efficace par addition progressive au réacteur contenant la cire fondue et l'éthylène, à des pressions de 1500 à 3000 psi.

Le terme température de demi-vie de 10 heures signifie :

la température à laquelle le catalyseur à radicaux libres aura perdu la moitié de sa capacité d'initiateur en 10 heures.

Tout catalyseur à radicaux libres peut être utilisé. Par exemple on peut utiliser le peroxy-pivalate de tert-butyle (TBPP) 5 (vendu par Lucidol Division de Pennwalt Corp. sous la dénomination de Lupersol 11), le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (DCPC) (vendu par Lucidol Division de Pennwalt Corp. sous la dénomination de Luperox 229), le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle, le peroxyneodécanoate de t-butyle, le peroxyneopentanoate de t-butyle, le 10 peroxyneodécanoate de t-butyle, le 2,5-diperoxyneopentanoate de 2,5-diméthylhexane, le 2,5-diperoxyneooctanoate de 2,5-diméthylhexane, le 2,5-diperoxyneodecanoate de 2,5-diméthylhexane, le 2,5-di-peroxyneopentanoate de 2,5-diméthylhexyne-3, le 2,5-diperoxy-neooctanoate de 2,5-diméthylhexyne-3, le 2-t-butylazo-2-hydroperoxy-4-méthyl 15 pentane, le 2,5-diperoxyneodécanoate de 2,5-diméthylhexyne-3 ayant une demi-vie de 10 heures à 38°C, le 2,7-diperoxyneopentanoate de 2,7-diméthyl-octane, le 2,7-diperoxyneooctanoate de 2,7-diméthyl-octane, le peroxyde d'acétyl sec.-heptyl sulfonyl, le 2,7-diperoxyneodécanoate de 2,7-diméthyl-octane, le peroxyde de diisobutyryle, 20 le peroxyde de diisononanoyle, le peroxydicarbonate de di-sec.-butyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxyde d'acétyl cyclohexanesulfonyl, le 2-t butylazo-2-cyano-4-méthoxy-4-méthylpentane, le peroxyde de di-tert-butyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de p.p'-25 diméthylbenzoyle, le peroxyde de p.p'-diméthoxybenzoyle, le peroxyde de p.p'-di-tert-butylbenzoyle, et les dérivés hydroperoxyde tels que le peroxyde de tert-butyle et l'hydroperoxyde de cumène, les dérivés peracide tels que l'acide peracétique et l'acide perbenzoïque, les dérivés azo tels que l'azo-bis-butyronitrile et 30 le diazoaminobenzène, et les dérivés nitroso tels que le N-nitroso-p-bromoacétanilide et le N.N'-dinitroso-4,4'-dibromosuccinodianilide, le perbenzoate de t-butyle, le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de furoyle et le peracide furoïque. D'autres exemples de catalyseurs à radicaux libres destinés à être utilisés dans le procédé de la 35 présente invention sont le tert-butylperoxy-pivalate (TBPP) vendu par "The Lucidol Division" de Pennwalt Corp. sous la dénomination de Lupersol II) ayant une température de demi-vie de 10 heures de 57°C; le peroxyde de benzoyle, température de demi-vie de 10 heures de 73°C; le peroxyde de di-t-butyle, température de demi-vie 40 de 10 heures de 115°C; le 2,5-diméthyl-2,5-bis (t-butyl peroxy)

hexane, température de demi-vie de 10 heures à 119°C; et d'autres énumérés dans "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Volume 9, pp.818-827. Certains composés azo possédant des températures de demi-vie de 10 heures s'élevant à 150°C fonctionnent bien.

- 5 On cite comme exemples le 2,2¹- azobisisobutyronitrile, avec une température de demi-vie de 10 heures de 67°C, le 2,2¹- azobisvaléronitrile, avec une température de demi-vie de 10 heures de 72°C, l'acide 4-t-butyl azo-4 cyanovalérique, avec une température de demi-vie de 10 heures de 82°C, et d'autres énumérés dans
- 10 "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volume 2, pp. 282-288.

- De même, la quantité de catalyseur n'est pas critique et peut être celle utilisée de façon conventionnelle dans la technique antérieure, par exemple 0,1 à 20 parties pour 100 parties de
- 15 polymère produit. Les quantités de catalyseur nécessaires sont nettement moindres que lorsqu'on ajoute le catalyseur d'un seul coup.

- La quantité de solvant n'est pas critique. Habituellement on utilise assez de solvant pour que le mélange reste fluide
- 20 pendant la réaction. Par exemple, on peut utiliser le solvant en une quantité de 2 à 100 fois le poids du produit, mais cette quantité peut être modifiée.

- Lorsque l'on prépare des copolymères, l'agent de copolymérisation (ou monomère copolymérisable) peut être présent en une
- 25 quantité suffisante pour fournir jusqu'à 50% en moles du copolymère, mais de préférence l'agent de copolymérisation est présent en une quantité ne dépassant pas 30% en moles du copolymère. En dessous de 2% en moles d'agent de copolymérisation dans le copolymère, il n'y a habituellement pas d'effet modificateur par rapport aux homo-
- 30 polymères d'éthylène. On peut utiliser deux monomères de copolymérisation ou plus, mais dans ce cas la quantité totale de monomères de copolymérisation ne doit pas dépasser 50% en moles du polymère, le reste étant constitué par des motifs d'éthylène.

- Les monomères copolymérisables, que l'on peut citer à
- 35 titre d'exemple, comprennent l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, les alpha-monooléfines copolymérisables, par exemple le propylène, l'isobutylène, le butylène, les maléates de dialcyle inférieur, par exemple le maléate de dibutyle.

L'invention a également pour objet un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'addition progressive du catalyseur est effectuée le long de la ligne d'écoulement de polymérisation, à un mélange qui contient à la fois (a) de l'éthylène
5 ou un mélange d'éthylène et d'un monomère copolymérisable, et (b) le polymère ou le copolymère d'éthylène correspondant.

Les produits de la présente invention ont des utilisations très variées. Parmi les utilisations les plus importantes, on signale les revêtements de conteneurs en papier, le papier ciré pour emballage
10 les bougies, les textiles imperméables, les revêtements et adhésifs s'appliquant fondus, à chaud, les revêtements internes de boîtes de conserve, les cosmétiques, l'isolation électrique, les émulsions de cires, les encres d'imprimerie, les apprêts textiles et l'utilisation comme modificateur de matières plastiques.

15 A moins d'une indication particulière, toutes les parties et tous les pourcentages sont donnés en poids.

L'invention va maintenant être décrite de manière plus détaillée dans les exemples suivants qui comportent des modes de réalisation, non limitatif, préférés de l'invention.

20 Exemples de comparaison hors de l'invention :

Exemple A : (addition non progressive de catalyseur à température et pression relativement basses)

Dans un réacteur Parr (Parr Instrument Co., Modèle 4521)
25 de 1 litre, muni d'un agitateur, on introduit 500 ml d'hexane pur et 1 gramme de peroxyphthalate de tert-butyle (Lupersoll 11 de Lucidol). On ferme le réacteur et on le purge à l'aide d'azote prépurifié pendant 30 minutes. Le réacteur est ensuite mis sous pression d'éthylène, à 600 psi. L'agitateur est mis en marche et le chauffage com-
30 mence. On laisse la température s'élever jusqu'à 55° - 66°C, où on la maintient pendant environ 20 heures. La pression pendant ce temps s'élève jusqu'à un maximum de 820 psi.

Le réacteur est ensuite refroidi à la température ambiante puis ouvert après dépressurisation. Le contenu du réacteur est
35 un matériau blanc gélatineux, qui est placé dans un plateau de verre et on laisse l'hexane s'évaporer, la cire restante étant presque exempte de solvant. La cire est alors fondue dans un becher en pyrex sur une plaque chaude pour éliminer les dernières traces de solvant. La cire de polyéthylène obtenue pèse 36 g., présente un
40 point de fusion de 117°C, une dureté Shore D de 52 et une densité de 9,948.

Cet exemple A donne les résultats obtenus en ajoutant le catalyseur en une seule fois, au lieu de l'introduire progressivement, et en opérant à pression et température relativement basses.

EXEMPLE B (Utilisation de cire de polyéthylène fondue

5 comme solvant et addition non progressive du catalyseur)

Dans un réacteur Parr (Parr Instrument Co., Modèle 4521) muni d'un agitateur, on introduit 450 g de cire de polyéthylène (préparée selon l'exemple 12 du brevet US n° 3 997 624), point de
10 fusion 113-115°C. La cire est complètement fondue en un liquide fluide à 130°C par chauffage du réacteur. Le réacteur est ensuite fermé et purgé de son contenu à l'aide d'azote prépurifié.

On injecte dans le réacteur un gramme de catalyseur constitué de 2,5-diméthyl-2,5-Bis (t-butylperoxy)hexane, et le
15 réacteur est mis sous pression d'éthylène à 2000 psi. Après 12 heures, on dépressurise le réacteur et détermine le poids du contenu. Le poids a augmenté de 65 g, ce qui représente la quantité de cire de polyéthylène produite par la polymérisation.

20 Description des modes de réalisation selon la présente invention

EXEMPLE C (addition progressive du catalyseur à une température et une pression supérieures à celles
utilisées dans l'exemple A).

25 On répète l'exemple A, sauf que l'on ajoute 1 gramme de catalyseur constitué par le peroxyphosphate de tert.-butyle, en quantités successives sur une période de 8 heures. La température est maintenue entre 120 et 150°C et la pression est de 1500 à 2500 psi. Après un temps de réaction totale de 10 heures, le réacteur est re-
30 froidi à la température ambiante et ouvert après dépressurisation. Le contenu du réacteur est traité comme décrit dans l'exemple A. La cire de polyéthylène pèse 102,8 g, présente un point de fusion de 118°C, une dureté Shore D. de 52 et une densité de 0,951.

EXEMPLE D (Effet de l'addition du catalyseur en quantités
35 successives, en utilisant la cire de polyéthylène fondue comme solvant).

On répète l'exemple B sauf que le catalyseur est injecté dans le petit réacteur en petites quantités (0,05 g) à 15 minutes d'intervalles pendant la polymérisation. De même la pression est
40 maintenue à 2000 psi pendant toute la réaction en remettant périodi-

quement sous pression d'éthylène.

La température s'élève rapidement jusqu'à 150°C et reste proche de 150°C pendant 1 heure. L'introduction du catalyseur et de l'éthylène est alors arrêtée et le réacteur est refroidi

5 jusqu'à environ 130°C et dépressurisé, et le poids de son contenu est déterminé. Le poids a augmenté de 115,5 g et le point de fusion est le même que celui de la cire de polyéthylène initiale utilisée comme solvant.

Comme l'exemple C, cet exemple illustre l'efficacité de
10 l'addition progressive, par rapport à celle de l'addition non-progressive (Exemple B).

Les exemples suivants illustrent l'efficacité de la présente invention dans la préparation de copolymères.

Dans les exemples E, F et G la quantité de solvant est
15 la même que dans l'exemple B.

20

25

30

35

40

	Solvant	Catalyseur	Gamme de températures	Gamme des pressions	Temps de réaction
E	Cire de polyéthylène, point de fusion 108-110°C	Peroxyde de Benzoyle 0,5 g	120-150°C	1500-2300 psi	0,5 h.
F	Mélange 50/50 de cire de polyéthylène + n- Heptane	" "	120-150°C	1500-2300 psi	0,5 h.
G	Cire de polyéthylène, point de fusion 108-110°C	" "	120-150°C	1500-2500 psi	0,5 h.
	Comonomère utilisé	Rendement			
		par addition non-progressive	par addition progressive		
E	Acétate de vinyle 10 g.	20,2 g.		78,3 g. *	
F	" "	19,8 g.		75,4 g. *	
G	Maléate de dibutyle 10 g.	18,9 g.		76,3 g. *	

* Catalyseur injecté toutes les 5 minutes (solution à 25 % dans l'hexane)
(petites additions successives).

Les exemples de "rendement de produit" par "addition non-progressive" sont donnés uniquement à titre de comparaison et ne font pas partie de l'invention.

REVEN D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'une cire de polyéthylène, consistant essentiellement à polymériser un composé du groupe constitué par (1) de l'éthylène et (2) un mélange d'éthylène et d'un monomère copolymérisable, ledit monomère copolymérisable étant
5 présent en une quantité ne dépassant pas 50% en moles des motifs du polymère, dans un solvant inerte ou à transfert de chaîne, en présence d'un catalyseur à radicaux libres, caractérisé par le fait que l'on ajoute le catalyseur progressivement et que l'on opère
10 à une température de 120 à 150°C et à une pression de 1500 à 3000 psi.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température est d'au moins 130°C pendant au moins une partie de la durée de polymérisation.

15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température est d'au moins 130°C pendant toute la durée de polymérisation.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température est de 150°C pendant au moins une partie
20 de la durée de polymérisation.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pression est d'au moins 2000 psi pendant au moins une partie de la durée de polymérisation.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la pression est de 1500 à 2500 psi pendant au moins une partie de la durée de polymérisation.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le catalyseur est ajouté
30 de façon continue.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la quantité de solvant est d'au moins deux fois le poids du produit formé.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications
35 précédentes, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi les solvants inertes ou à transfert de chaîne, possédant un poids moléculaire ne dépassant pas 200.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le solvant est choisi dans
40 le groupe formé par les hydrocarbures, les éthers, les esters d'acides carboxyliques et les cétones.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que ledit solvant comprend ou est constitué par une cire d'hydrocarbure aliphatique et que la polymérisation est effectuée au-dessus du point de fusion de la cire.

5 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le solvant est un mélange de ladite cire d'hydrocarbure aliphatique et d'un solvant inerte ou à transfert de chaîne possédant un poids moléculaire ne dépassant pas 200 et choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures, les éthers, les esters
10 d'acides carboxyliques et les cétones.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 12, caractérisé par le fait que ledit hydrocarbure est un alcane ou un cycloalcane.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par
15 le fait que le solvant est constitué par ladite cire d'hydrocarbure aliphatique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11, 12 et 14, caractérisé par le fait que la cire est une cire de polyéthylène.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la cire possède un point de fusion de 105 à 120°C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé par le fait que la cire est une cire de paraffine ou une cire de Fischer-Tropsch.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit composé est l'éthylène.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que ledit composé est un mélange
30 d'éthylène et de monomère copolymérisable.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que ledit monomère copolymérisable est choisi dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, les alpha monooléfines
35 copolymérisables et les maléates de dialkyle inférieur.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 11 à 13 et 15 à 20, caractérisé par le fait que le solvant est un mélange de (1) une cire d'hydrocarbure aliphatique et (2) un cycloalcane ou un alcane possédant un poids moléculaire ne
40 dépassant pas 200.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'addition progressive du catalyseur est effectuée le long de la ligne d'écoulement de polymérisation, à un mélange qui contient à la fois (a) de l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un monomère copolymérisable, et
5 (b) le polymère ou le copolymère d'éthylène correspondant.