



N° 897.868

Classif. Internat.: C08F

Mis en lecture le: 29-03-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 29 septembre 19 83 à 15 h. 10*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
Florham Park, New Jersey, (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Agents empêchant la réduction du poids moléculaire du caoutchouc de poly-isobutylène ou de butyle,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 30 septembre 1982 n° 429.139 au nom de K.W. Powers et R.H. Schatz dont elle est l'ayant cause.

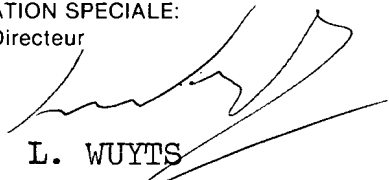
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 mars 19 84

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

097888

U.S. 429.139
25551 - B. 75 632 DS

Description jointe à une demande de

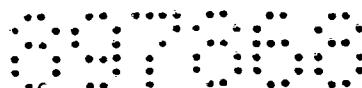
BREVET BELGE

déposée par la société dite: EXXON RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY

ayant pour objet: Agents empêchant la réduction du poids
moléculaire du caoutchouc de poly-
isobutylène ou de butyle

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 30 septembre 1982 sous le n° 429.139 aux
noms de Kenneth W. POWERS et Ralph H. SCHATZ



B. 75.632

DP/AM

La présente invention concerne la polymérisation du caoutchouc de polyisobutylène homopolymère élastomère et du caoutchouc de butyle copolymère élastomère, plus particulièrement la réaction de polymérisation nécessaire pour produire la forme isobutylène-isoprène du caoutchouc de butyle. De manière plus particulière, l'invention a pour objet un procédé de protection du procédé de polymérisation mis en oeuvre pour produire des caoutchoucs de polyisobutylène et de butyle contre une régression du poids moléculaire et d'autres effets indésirables provoqués par la présence de poisons et/ou d'activateurs de polymérisation, par l'addition d'un agent complexant ou neutralisant à effet tampon à la zone de polymérisation.

Un problème important que l'on rencontre lors de la mise en oeuvre du procédé de production du caoutchouc de butyle réside dans la sensibilité du système réactionnel à la présence d'activateurs de catalyseurs et de poisons de polymérisation, qui, même en quantités correspondant à des traces, peuvent affecter le processus de polymérisation de manière très préjudiciable, par réaction ou complexion avec l'espèce catalytique, ou par la propagation d'ions carbonium, de façon à profondément influencer les étapes d'amorçage, de propagation, de transfert et d'achèvement de la polymérisation. Les conséquences de ces effets nuisibles se traduisent par une régression importante du poids moléculaire du caoutchouc de butyle engendré, une activation ou une désactivation du système catalytique et, fréquemment, un réchauffement et un colmatage rapides des réacteurs de

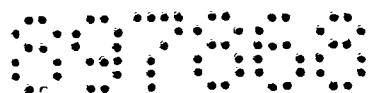
polymérisation. Les activateurs et les poisons de polymérisation comprennent des composés oxygénés tels que les alcools, les cétones et les éthers ; des composés acides tels que l'acide chlorhydrique, le chlore, des composés organiques contenant du chlore et des acides organiques. Nombre de ces activateurs ou poisons de polymérisation sont engendrés dans les diverses zones du système de production du caoutchouc de butyle où de l'eau est présente et proviennent de réactions hydrolytiques faisant intervenir le chlorure de méthyle et/ou le chlorure de méthylène. Certains activateurs ou poisons sont formés par les réactions chimiques qui se déroulent dans le stade de séchage à l'alumine, du procédé que l'on met en oeuvre pour éliminer l'eau de la section de recyclage du diluant d'une installation de fabrication de caoutchouc de butyle. D'autres activateurs ou poisons encore sont introduits en tant qu'impuretés présentes dans les courants d'alimentation en monomères. Comme exemples spécifiques d'activateurs et/ou de poisons de polymérisation, on peut citer le méthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'éther diméthylque, l'éther diéthylque, le diméthoxy méthane, l'alcool t-butylique, le chlorure de t-butyle, l'éther bis-chlorométhylque, le chlore gazeux, le chlorure d'hydrogène, l'acide propionique et analogues.

La reconnaissance de ce problème par la technique antérieure peut se constater à la lecture du brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.005.008 accordé le 24 octobre 1961 à Kelley et coll., conformément auquel les poisons de polymérisation sont éliminés suivant l'une des caractéristiques d'un procédé pour traiter le diluant recyclé du procédé de polymérisation du caoutchouc de butyle. Pour autant que cela ait été porté à la connaissance de la demanderesse, on n'a décrit, à ce jour, aucune technique efficace pour ajouter un agent de complexion ou tampon au mélange réactionnel de polymérisation, afin d'éliminer la régression

du poids moléculaire et de porter remède aux autres problèmes associés par la présence d'activateurs ou de poisons de polymérisation susmentionnée.

L'utilisation d'aluminium-alkyles pour purifier les diluants hydrocarbonés utilisés pour la polymérisation d'alpha-oléfines est décrite dans le brevet britannique 920.513 (1963) accordé à la société Eastman Kodak Company. De manière similaire, dans le brevet britannique 1.298.909 (1972) accordé à la société Monsanto Company, on a décrit l'utilisation de composés du type trialkyl-aluminium à titre d'agents piègeurs pour l'eau, l'oxygène et les traces d'alcool et d'autres impuretés, en relation avec un procédé de polymérisation Ziegler d'oléfines, telles que l'éthylène. Bien que certains des composés du type trialkyl-aluminium utilisés dans ce brevet britannique Monsanto soient utilisés aux fins de la présente invention, la manière conformément à laquelle on les utilise suivant la littérature de référence et dans le procédé de polymérisation de cette littérature de référence, se différencie de la présente invention. De manière similaire, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.257.332 accordé le 2 juin 1966 à Ziegler et coll., on utilise des quantités excédentaires de trialkyl-aluminium pour éliminer des impuretés dans l'éthylène d'alimentation utilisé pour la mise en oeuvre d'un procédé de polymérisation de l'éthylène. De même, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.442.878 accordé le 6 mai 1969 à Gippin, on utilise des chlorures d'aluminium dihydrocarbonés pour détruire des impuretés présentes dans la charge d'isoprène et dans le solvant hydrocarboné utilisé pour la polymérisation de l'isoprène.

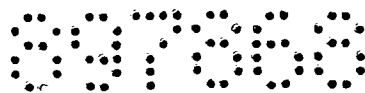
Suivant la présente invention, on a découvert un procédé perfectionné de préparation d'homopolymères d'iso-oléfines en C_4 à C_7 , comme le caoutchouc de polyisobutylène, par polymérisation catalysée par un acide de Lewis ou du



caoutchouc de butyle, par la polymérisation catalysée par un acide de Lewis d'une iso-oléfine en $C_4 - C_7$ avec un diène conjugué en $C_4 - C_{14}$ dans un diluant inerte, caractérisé en ce que l'on introduit dans la zone de la réaction de polymérisation jusqu'à environ 1,0 à environ 1,25 mole d'un agent complexant ou tampon par mole de catalyseur, en une quantité efficace pour protéger le caoutchouc produit contre une régression du poids moléculaire, due à la présence d'activateurs de catalyseur et de poisons de polymérisation, l'agent complexant ou tampon étant constitué par certains alkyl-métaux, plus particulièrement un trialkyl-aluminium inférieur, le radical alkyle de ce composé étant un groupe méthyle ou éthyle, ou un hydrure de dialkyl-aluminium inférieur, le radical alkyle de cet hydrure étant un groupe alkyle en $C_1 - C_4$. On a également constaté que d'autres alkyl-métaux, comme le di-n-hexyl-magnésium, étaient également intéressants pour la mise en oeuvre du procédé suivant la présente invention, mais que, dans l'ensemble, ils étaient moins efficaces et plus coûteux que les alkyl-aluminiums préférés.

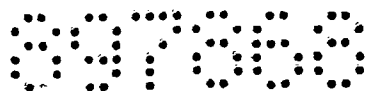
On a découvert que l'agent complexant ou tampon qu'il était particulièrement préférable d'utiliser aux fins de la présente invention était le triéthyl-aluminium. D'autres agents complexants ou tampons préférés sont, ainsi qu'on l'a constaté, le triméthyl-aluminium et l'hydrure de diisobutyl-aluminium. Suivant une forme de réalisation préférée de l'invention, on ajoute l'agent tampon ou complexant alkylque au courant d'alimentation en monomère froid juste avant son introduction dans la zone de la réaction de polymérisation.

Toute une série d'améliorations substantielles proviennent de la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. La réaction de polymérisation est protégée de manière efficace contre les effets nuisibles provoqués par une variation soudaine ou imprévue du niveau des traces des poisons



de polymérisation dont on a parlé plus haut. Le composé alkylique sert d'agent tampon ou d'agent complexant qui maintient la concentration libre de ces poisons à de faibles valeurs constantes. Le problème de la régression du poids moléculaire est sensiblement éliminé, permettant au polymère de poids moléculaire souhaité d'être produit avec une concentration en monomère non entré en réaction constante relativement inférieure, ce qui représente un bénéfice économique considérable du procédé. L'agent tampon suivant la présente invention permet la présence de niveaux supérieurs tolérables de ces poisons de polymérisation. Le besoin de la purification extensive et du monomère de recyclage, comme aussi des courants de diluants, est sensiblement réduit. De même, le démarrage du système de polymérisation est fortement facilité, étant donné que l'on a porté remède à la nécessité d'une quantité initiale excessive d'écoulement de catalyseur pour obvenir aux poisons présents. Le fonctionnement avec l'agent tampon alkylique donne aussi des résultats par un degré réduit de réchauffement du réacteur lorsque la polymérisation se déroule.

L'expression "caoutchouc de butyle" telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire et les revendications qui le terminent, désigne des copolymères d'iso-oléfines en C_4 à C_7 et de diènes conjugués en C_4 à C_{14} , qui comprennent environ 0,5 à environ 15 pourcent molaires de diène conjugué et environ 85 à 99,5 pourcent molaires d'iso-oléfine. A titre d'exemples illustratifs des iso-oléfines utilisées pour la préparation du caoutchouc de butyle, on peut citer l'isobutylène, le 2-méthyl-1-propène, le 3-méthyl-1-butène, le 4-méthyl-1-pentène et le bêta-pinène. A titre d'exemples illustratifs de diènes conjugués que l'on peut utiliser pour la préparation du caoutchouc de butyle, on peut citer l'isoprène, le butadiène, le 2,3-diméthylbutadiène, le pipérylène, le 2,5-diméthylhexa-2,4-diène,



le cyclopentadiène, le cyclohexadiène et le méthylcyclopentadiène . La préparation du caoutchouc de butyle est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.356.128 et est également décrite dans un article de R.M. Thomas et coll. dans l'ouvrage Industrial and Engineering Chemistry, volume 32, pages 1283 et seq., octobre 1940. Le caoutchouc de butyle possède généralement un poids moléculaire moyen par viscosité d'environ 100.000 à environ 800.000, de préférence d'environ 250.000 à environ 600.000 et un indice d'iode Wijs d'environ 0,5 à 50, de préférence 1 à 20. L'expression "homopolymères d'iso-oléfinés" telle qu'on l'utilise dans le présent mémoire vise à définir les homopolymères d'iso-oléfinés en C_4 à C_7 , plus particulièrement le polyisobutylène, qui possèdent un faible degré d'insaturation terminale et qui possèdent certaines propriétés élastomères.

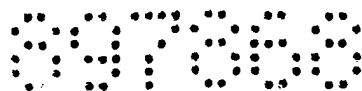
La forme commerciale principale du caoutchouc de butyle est un caoutchouc d'isobutylène-isoprène et tant le caoutchouc de butyle que le polyisobutylène sont produits au cours de la mise en oeuvre d'un procédé de polymérisation cationique à basse température utilisant les catalyseurs du type acide de Lewis, typiquement le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ; on sait que le BF_3 est également intéressant. Le procédé extensivement utilisé dans l'industrie a recours à l'emploi de chlorure de méthyle comme diluant pour le mélange réactionnel aux très basses températures qui sont inférieures à environ $-90^{\circ}C$. On utilise le chlorure de méthyle pour toute une série de raisons, y compris le fait qu'il constitue un solvant pour les monomères et le catalyseur du type chlorure d'aluminium et un non-solvant pour le polymère formé. De même, le chlorure de méthyle possède des points de congélation et d'ébullition qui permettent respectivement la polymérisation à basse température et une séparation efficace du polymère et des monomères

non entrés en réaction. D'autres diluants appropriés à utiliser pour la mise en oeuvre du procédé de polymérisation du caoutchouc de butyle sont le chlorure de méthylène, le chlorure de vinyle, le chlorure d'éthyle, le propane, le butane, le pentane et l'hexane, mais le chlorure de méthyle est le diluant de polymérisation tout particulièrement préféré.

Pour la préparation du caoutchouc de butyle, on fait réagir environ 70 à 99,5 parties en poids, de préférence 85 à 99,5 parties en poids, d'une iso-oléfine comme l'isobutylène, sur environ 30 à 0,5 parties d'un diène conjugué, tel que l'isoprène. On préfère tout particulièrement le produit de la réaction de 95 à 99,5 pourcent en poids d'isobutylène sur 0,5 à 5 pourcent en poids d'isoprène. On refroidit ces monomères avec environ 1 à 5 volumes de diluant inerte, tel que le chlorure de méthyle, jusqu'à une température qui varie d'environ -60°C à environ -130°C . On polymérise le mélange froid dans une zone de réaction par l'addition d'un catalyseur de Friedel-Crafts, de préférence le chlorure d'aluminium. On utilise généralement environ 0,02 à environ 0,5 pourcent en poids de catalyseur, sur base du poids des oléfines mélangées.

Dans la totalité de la description, des exemples et des revendications, l'expression "agent complexant" s'utilise de manière interchangeable avec l'expression "agent tampon". La demanderesse n'établit aucune espèce de distinction entre ces deux expressions.

Lors de la mise en oeuvre de la présente invention, il faut prêter attention à un certain nombre de conditions et de limites en vue de pouvoir tirer bénéfice de ses avantages. Ces conditions et limites se rapportent à la quantité d'agent complexant ou tampon utilisée et à la manière de l'introduire dans le réacteur, c'est-à-dire le réglage de la température d'injection et de la durée de



séjour avant l'entrée de l'agent tampon dans la zone de la réaction de polymérisation.

La quantité d'agent tampon utilisée est principalement une fonction de la quantité de catalyseur mise en oeuvre. On a constaté que la quantité d'agent tampon ne doit pas excéder environ 1,0 à environ 1,25 mole, de préférence, ne pas excéder environ 1,0 mole par mole de catalyseur de polymérisation. Si un important excès molaire d'agent tampon par rapport au catalyseur est présent, il est possible qu'une réaction de cet agent tampon sur le catalyseur du type chlorure d'aluminium ou sur le catalyseur du type acide de Lewis se produise en entraînant ainsi de considérables réductions de l'efficacité du catalyseur. On définit l'efficacité du catalyseur comme le poids de polymère engendré par poids de catalyseur. Par l'artifice d'expériences réglées, on a constaté que la quantité efficace minimale d'agent tampon était celle qui était en excès molaire par rapport aux poisons de polymérisation présents dans le mélange de réaction. Par conséquent, en relation avec la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, la ligne de conduite appropriée consiste à veiller à ce que la quantité d'agent complexant ou d'agent tampon ne dépasse pas environ 1,0 à environ 1,25, de préférence à ce qu'elle ne dépasse pas environ 1,0 mole, par mole de catalyseur de polymérisation, étant donné que les poisons de polymérisation, lorsqu'ils sont présents, le sont toujours en proportions qui sont considérablement inférieures à la quantité de catalyseur mise en oeuvre. Un sensible excès molaire d'agent tampon par rapport aux poisons de polymérisation n'est pas préjudiciable à la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. De manière générale, la quantité d'agent de complexion ou d'agent tampon à utiliser varie dans la gamme d'un rapport molaire d'environ 0,1 à 1, à un rapport molaire d'environ 1 à 1 ; la quantité préférée

fluctue entre 0,5 à 1 et 1 à 1 mole d'agent tampon par mole de catalyseur de polymérisation, comme le chlorure d'aluminium.

La situation du point d'injection de l'agent tampon et la température d'injection constituent des facteurs également importants pour une mise en oeuvre réussie du procédé suivant la présente invention. Si l'on ajoute l'agent tampon au courant d'alimentation en monomère entrant froid, qui contient des monomères et du diluant inerte, il faut y procéder immédiatement avant l'introduction du courant d'alimentation dans le mélange de la réaction de polymérisation. Lorsque l'on produit du caoutchouc de butyle, le courant d'alimentation en monomère contient, de manière typique, un mélange des monomères formé par l'iso-oléfine et la dioléfine conjuguée. Une durée de séjour pendant un quelconque temps appréciable dans le courant d'alimentation, se traduit par l'apparition de réactions secondaires indésirables avec le monomère, ce qui limite l'efficacité de l'agent tampon. On a constaté qu'une durée de séjour supérieure à plusieurs minutes dans le courant d'alimentation froid était indésirable dans de nombreux cas.

Par conséquent, suivant un mode de mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, on injecte l'agent tampon dans la zone de polymérisation de telle façon que la durée de séjour ou de contact de l'agent tampon avec les monomères, préalablement à la polymérisation, soit généralement inférieure à environ 60 secondes, de préférence inférieure à 30 secondes, plus avantageusement encore inférieure à environ 10 secondes. En ayant recours à cette technique, un procédé d'introduction de l'agent tampon dans la zone de polymérisation consiste à introduire cet agent tampon dans le réacteur au démarrage du procédé, préalablement à l'introduction du ou des monomère(s) et du catalyseur dans la zone de polymérisation. L'agent est ensuite continuel-

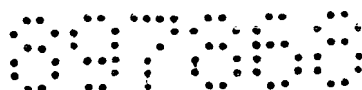
lement introduit au fur et à mesure du progrès de la polymérisation. En alternative et, de préférence, on ajoute directement l'agent au courant d'alimentation en monomère froid, immédiatement avant sa pénétration dans le réacteur, en prêtant une attention particulière à la durée de séjour. Selon une autre approche, l'agent tampon ou complexant est présent dans la zone de polymérisation avant de procéder à l'introduction du ou des monomère(s) et, ensuite, lorsque les monomères sont introduits, on incorpore l'agent au courant d'alimentation en monomère en une quantité appropriée pour obtenir l'effet tampon ou complexant. D'autres procédés équivalents apparaîtront de toute évidence aux spécialistes de la technique sur base d'une description des variables importantes qui seront décrites dans la suite du présent mémoire, plus particulièrement dans les exemples.

Les formes de réalisation préférées de caoutchouc de butyle auxquelles la présente invention peut s'appliquer sont les caoutchoucs de butyle du type isobutylène-isoprène qui utilisent un catalyseur à base de chlorure d'aluminium et un diluant à base de chlorure de méthyle, le produit possédant un poids moléculaire moyen par viscosité d'environ 250.000 à 600.000 et un indice d'iode Wijs d'environ 1 à 20.

La présente invention sera à présent mieux illustrée encore à l'aide des exemples suivants qui ne limitent sa portée en aucune manière.

Procédé et matières pour les exemples 1-11

On a réalisé une série de polymérisations discontinues dans une boîte sèche, purgée à l'azote, afin de montrer l'effet nuisible de traces d'une base oxygénée sur le poids moléculaire du caoutchouc de butyle et de montrer l'efficacité des agents tampons suivant la présente invention. La série entière d'essais a été effectuée en se

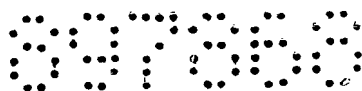


servant de parties aliquotes prélevées d'un mélange d'alimentation courant, de façon que la charge ou l'alimentation fût la même pour chaque essai de la série , et on a également entrepris la série d'essais entière en utilisant des fractions aliquotes prélevées d'un lot courant de solution de catalyseur de façon que le catalyseur fût identique pour chaque essai de la série. Les divers essais de la série ne différaient alors seulement que par les variables soumises à l'examen.

On a entrepris des polymérisations en se servant de ballons de réaction à fond rond , à quatre cols, d'une contenance de 500 ml , en verre Pyrex, standard, à cols équipés de joints à rotule. Un palier standard et un arbre d'agitateur en verre étaient raccordés à travers le col central et des puits thermiques en verre étaient raccordés à travers deux des cols latéraux. L'un des puits thermiques était destiné à un thermomètre pour suivre visuellement la température réactionnelle , cependant que l'autre puits thermique était destiné à un thermocouple raccordé à un enregistreur. Un entonnoir d'addition goutte à goutte chemisé et refroidi était monté par-dessus le troisième col latéral. On a permis à des quantités mesurées de la solution catalytique de s'égoutter lentement depuis l'entonnoir d'addition goutte à goutte dans le réacteur, selon qu'on le souhaitait. Pour procéder à l'essai, on a utilisé la méthode opératoire générale suivante :

1. On a pesé une fraction aliquote du mélange d'alimentation ou de charge dans le ballon de réaction que l'on a ensuite serré en position, plongé jusqu'au col dans un bain de refroidissement.

2. On a raccordé l'arbre d'agitation au moteur de l'agitateur au-dessus du bain et on a amorcé l'agitation. On a mis le thermomètre et le thermocouple en place dans leurs puits respectifs.



3. Après que le contenu du réacteur eût atteint la température souhaitée, on a introduit les poisons, activateurs ou agents tampons voulus par l'intermédiaire d'une pipette volumétrique, avant de monter l'entonnoir d'addition goutte à goutte du catalyseur par-dessus le troisième col pour le serrer ensuite en position. On a rempli la chemise de l'entonnoir d'addition goutte à goutte de liquide issu du bain froid et on a versé la solution de catalyseur souhaitée dans l'entonnoir.

4. Après la durée de séjour voulue, on a laissé la solution de catalyseur couler lentement goutte à goutte dans le réacteur jusqu'à ce que l'on eût atteint le volume voulu. On a réglé le débit d'addition du catalyseur de façon à ne conserver seulement qu'une faible différence de température entre le bain et le réacteur de manière à soigneusement régler la température de la polymérisation.

5. Une fois la quantité souhaitée de catalyseur ajoutée et la durée de la réaction écoulée, on a introduit un volume mesuré de méthanol froid dans le réacteur pour servir d'agent de refroidissement brusque. On a ensuite dégagé le réacteur refroidi et on l'a sorti du bain et placé dans l'entrée de la boîte sèche dont on l'a ensuite enlevé et introduit dans une hotte où on l'a laissé se réchauffer, de manière à laisser le chlorure de méthyle et les monomères non entrés en réaction s'échapper par ébullition. On a ajouté de l'alcool isopropylique contenant 1 pourcent de PX-441 à titre d'inhibiteur au ballon de réaction au fur et à mesure de l'échappement des substances volatiles par ébullition, afin d'empêcher la coloration induite du polymère et son altération par des restes ou résidus de catalyseur. Après qu'il se fût réchauffé jusqu'à la température ambiante, on a récupéré quantitativement le polymère. On l'a pétri dans l'alcool isopropylique pour éliminer les résidus de catalyseur et on y a ensuite incorporé 0,2

pourcent de PX-441 par mélange avant de le sécher dans une étuve à vide à 70°C. On a pesé le polymère séché et on l'a soumis à des analyses.

On a purifié l'isobutylène utilisé par lavage à travers du chlorure de calcium anhydre et de l'oxyde de baryum anhydre en vue d'éliminer toute humidité et on l'a distillé juste avant son emploi à travers une petite colonne de fractionnement située dans la boîte sèche. Le chlorure de méthyle mis en oeuvre était le produit Ansul de pureté élevée que l'on s'était procuré à la société Air Products Speciality Gas Division. On a séché l'isoprène utilisé sur de la Drierite blanche et on l'a fraîchement distillé à travers une colonne de fractionnement avant son emploi. La solution de catalyseur utilisée au cours des essais de polymérisation discontinus était constituée de chlorure d'aluminium en solution dans le chlorure de méthyle. On a préparé une solution saturée contenant 0,9 g d' AlCl_3 par 100 grammes de solution en portant du chlorure de méthyle au reflux sur de l' AlCl_3 et on a dilué cette solution jusqu'à la concentration voulue avec du chlorure de méthyle fraîchement lavé et filtré.

On a préparé un lot d'alimentation ou de charge pour une série d'essais en pesant la quantité souhaitée d'isoprène-isobutylène froid et de chlorure de méthyle dans un ballon d'alimentation ou de charge froid et en secouant ensuite et en conservant le ballon bouché dans un bain froid. On a pesé des fractions aliquotes de ce mélange d'alimentation ou de charge dans les réacteurs individuels destinés à la mise en oeuvre de la série d'essais. Dans chaque essai de l'exemple 1 décrit dans la suite du présent mémoire et des exemples suivants, on a chargé le réacteur de 230 g d'un mélange d'alimentation ou de charge constitué de 0,75 g d'isoprène, de 24,25 g d'isobutylène et de 205 g de chlorure de méthyle. On a ensuite agité le réacteur et on l'a

refroidi de la manière décrite plus haut jusqu'à -96°C , on a ajouté la quantité indiquée d'agent tampon ou de stabilisant et/ou de poison de polymérisation et on a laissé la solution de catalyseur, constituée de 0,18 g d' AlCl_3 par 100 grammes de chlorure de méthyle, s'écouler lentement goutte à goutte afin d'amorcer la polymérisation. En l'espace d'environ 10 minutes, on a ajouté une quantité suffisante de catalyseur pour convertir environ 25 pourcent du monomère en polymère, tout en maintenant la température réactionnelle à -96°C . On a traité le mélange réactionnel par du méthanol et on a récupéré le polymère et on l'a séché de la manière précédemment décrite.

Dans les exemples qui suivent, "INOPO" constitue une mesure du degré d'insaturation, également connue sous l'appellation de procédé à l'iode-acétate mercurique, comme décrit dans l'ouvrage Ind. Eng. Chem 40, 1277 (1948). On utilise l'abréviation TEAL pour désigner le triéthylaluminium. L'abréviation $\bar{M}_v$ se rapporte au poids moléculaire moyen par viscosité des polymères, sur base d'une mesure de viscosité de solution diluée dans le diisobutylène à 20°C .

Exemple 1

<u>No. d'essai</u>	<u>MeOH ajouté</u>	<u>TEAL ajouté</u>	<u>Analyse du butyle</u>	
			<u>$\bar{M}_v$</u>	<u>INOPO</u>
1	rien	rien	971 500	7,7
2	12,6 ppm	rien	486 500	6,7
3	12,6 ppm	58,1 ppm	941 000	7,3
4	rien	58,1 ppm	962 100	7,4
5	rien	rien	945 000	7,3

Les résultats obtenus montrent clairement que l'addition de 12,6 ppm de méthanol fait fortement régresser le poids moléculaire du polymère de plus de 900.000 à moins de 500.000, tandis que l'addition de 58,1 ppm de triéthylaluminium (TEAL) à titre d'agent tampon ou d'agent complexant n'a sensiblement pas d'effet sur le poids moléculaire

par lui-même, mais que sa présence empêche le méthanol de provoquer une régression du poids moléculaire (c'est-à-dire que le poids moléculaire de l'essai 3 de la série effectuée avec la présence à la fois de méthanol et de TEAL, est le même que celui des témoins 1 ou 5 où le méthanol était absent).

Exemple 2

<u>No. d'essai</u>	<u>Acétone ajoutée</u>	<u>TEAL ajouté</u>	<u>Analyse du butyle</u>	
			<u>$\bar{M}_v$</u>	<u>INOPO</u>
1	rien	rien	705 000	7,5
2	24,5 ppm	rien	334 000	8,1
3	rien	81,3 ppm	835 000	7,8
4	24,5 ppm	81,3 ppm	765 000	7,1
5	rien	rien	725 000	7,6

Les résultats montrent que l'addition de 24,5 ppm d'acétone fait fortement régresser le poids moléculaire de plus de 700.000 à 334.000 ; l'addition de TEAL seul à raison de 81,3 ppm provoque une légère élévation du poids moléculaire et l'addition d'acétone au système tamponné contenant du TEAL n'a que peu d'effet sur le poids moléculaire. Le TEAL est capable de contrecarrer ou d'empêcher la régression du poids moléculaire provoquée par l'acétone juste comme il était efficace avec le méthanol de l'exemple 1. Le TEAL est un tampon efficace avec l'acétone, tout comme il l'est avec le méthanol.

Exemple 3

<u>No. d'essai</u>	<u>Ether diméthylque ajouté</u>	<u>TEAL ajouté</u>	<u>Analyse du butyle</u>	
			<u>$\bar{M}_v$</u>	<u>INOPO</u>
1	rien	rien	705 000	7,5
2	10,7 ppm	rien	457 900	8,3
3	rien	81,3 ppm	835 000	7,8
4	10,7 ppm	40,7 ppm	705 000	7,8
5	rien	rien	725 000	7,6

Les résultats obtenus montrent que l'éther diméthylque est un poison important vis-à-vis du poids moléculaire

en l'absence de TEAL, mais que son effet est annulé dans le système tamponné contenant du TEAL.

Exemple 4

On a procédé à une série d'essais de polymérisation discontinus, suivant les modes opératoires décrits plus haut, en utilisant l'alcool butylique tertiaire comme poison, en obtenant les résultats qui suivent :

<u>No. d'essai</u>	<u>t-BuOH ajouté</u>	<u>TEAL ajouté</u>	<u>Analyses du butyle</u>	
			<u>$\bar{M}_v$</u>	<u>INOPO</u>
1	rien	rien	830 000	7,9
2	25,1 ppm	rien	650 000	8,3
3	rien	65,0 ppm	850 000	7,8
4	25,1 ppm	65,0 ppm	817 000	7,6
5	rien	rien	800 000	8,0

Les résultats montrent que le t-butanol constitue un puissant agent de régression du poids moléculaire en l'absence de TEAL, mais qu'il n'a que peu d'effet dans un système tamponné contenant du TEAL.

Les exemples 1 à 4 montrent que lorsqu'on utilise un agent tampon tel que le TEAL, aux concentrations appropriées par rapport au catalyseur et aux poisons, et qu'on l'ajoute de manière convenable, il est capable d'empêcher toutes classes de bases oxygénées d'affecter de manière nuisible la polymérisation du butyle. Dans ces exemples, on a ajouté le TEAL en un excès molaire par rapport au poison, mais à raison de moins d'1 mole par mole de catalyseur du type $AlCl_3$ présent. On a ajouté le TEAL au mélange d'alimentation froid à $-96^\circ C$ et on l'a laissé former un complexe avec le poison avant d'ajouter le catalyseur pour amorcer la polymérisation. Seule une courte durée de séjour (plusieurs minutes) fut tolérée entre la formation du complexe et l'amorce de la polymérisation.

Exemple 5

Cet exemple est donné pour démontrer que l'agent tampon n'est pas efficace contre les agents de régression

du poids moléculaire, à moins d'être présents en un excès molaire par rapport à la quantité du poison de polymérisation présente dans le système.

No. d'essai	MeOH ajouté	TEAL ajouté	Moles TEAL/ moles MeOH	Analyse du butyle		
				$\bar{M}_v$	INOPO	
1	rien	rien	-	848	500	7,8
2	12,6 ppm	rien	-	469	400	7,6
3	12,6 ppm	8,2 ppm	0,18	381	700	7,3
4	12,6 ppm	16,5 ppm	0,37	442	000	7,6
5	12,6 ppm	41,0 ppm	0,87	863	600	7,3
6	12,6 ppm	57,4 ppm	1,28	883	800	7,8
7	12,6 ppm	121,7 ppm	2,75	924	000	7,7
8	rien	123,5 ppm	-	843	500	7,8
9	rien	rien	-	810	000	7,4

Les données ci-dessus montrent que le TEAL est inefficace pour empêcher la régression du poids moléculaire provoquée par le méthanol, à moins que soient présentes environ autant de moles de TEAL que de moles de méthanol. L'excès de TEAL n'est pas préjudiciable pour autant (comme le montre l'exemple 7 ultérieur) que son rapport molaire vis-à-vis d' AlCl_3 ne soit pas trop élevé. Le TEAL est apparemment efficace en une proportion molaire d'environ 1/1 par rapport au poison de polymérisation.

Exemple 6

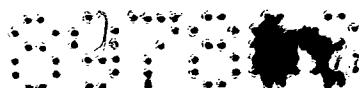
Les données de ces expériences montrent que l'agent tampon ou complexant, dans ce cas le TEAL, n'est pas efficace si la durée de séjour ou de conservation avant l'amorçage de la polymérisation dans le réacteur de polymérisation est trop longue, ou si la durée de séjour a lieu à une température trop élevée.

No. d'essai	MeOH ajouté	TEAL ajouté	Durée de con- servation à -70°C	$\bar{M}_v$	INOPO
1	rien	rien	rien	877 000	7,8
2	12,5 ppm	rien	rien	576 000	8,4
3	12,5 ppm	rien	3 1/2 h	612 000	8,7
4	12,5 ppm	58 ppm	rien	864 000	9,0
5	12,5 ppm	58 ppm	3 1/2 h	414 000	8,4

Ces données montrent que le méthanol constitue un puissant agent de régression du poids moléculaire en l'absence de TEAL et que la conservation de la charge d'alimentation en la seule présence de méthanol n'a pas d'effet supplémentaire. Les données de l'essai No. 4 montrent que le méthanol n'exerce aucun effet nuisible dans le système tamponné contenant le TEAL, mais les données de l'essai 5 prouvent que le TEAL perd complètement son aptitude tamponnante lorsque la charge ou l'alimentation contenant le méthanol et le TEAL est conservée pendant 3,5 heures à -70°C avant l'addition du catalyseur pour amorcer la polymérisation.

No. d'essai	MeOH ajouté	TEAL ajouté	Durée de con- servation	$\bar{M}_v$	INOPO
6	rien	rien	rien	803 000	8,1
7	12,7 ppm	rien	rien	555 000	8,0
8	12,7 ppm	58 ppm	rien	925 000	7,8
9	12,7 ppm	58 ppm	4,5 h à 20°C	459 000	8,1
10	12,7 ppm	58 ppm	4 h à -70°C	395 000	7,8
11	12,7 ppm	58 ppm	1 h à -95°C	361 000	8,5

Ces données montrent à nouveau que le méthanol constitue un puissant agent de régression du poids moléculaire mais que ses effets nuisibles peuvent être complètement évités dans le système tamponné contenant le TEAL. Cependant, le poids moléculaire est gravement réduit si l'on conserve le système tamponné à 20°C, -70°C ou même -95°C avant l'addition du catalyseur pour provoquer la polymérisation. Ces données montrent que le TEAL forme un système tamponné efficace, uniquement lorsqu'on l'ajoute à la charge ou l'alimentation froide immédiatement avant l'amorçage de la polymérisation.



No. d'essai	Acétone ajoutée	TEAL ajouté	Durée de conservation	$\bar{M}_v$	INOPO
13	rien	rien	rien	700 000	7,8
14	24,5 ppm	rien	rien	334 000	8,3
15	rien	81,3 ppm	rien	836 000	7,8
16	24,5 ppm	81,3 ppm	rien	756 000	7,8
17	24,5 ppm	81,3 ppm	1 h à -100°C	255 000	8,4

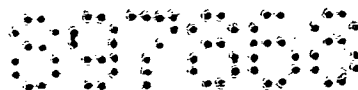
Ces données révèlent que l'acétone constitue un puissant agent de régression du poids moléculaire mais qu'il n'exerce aucun effet nuisible dans un système tamponné contenant du TEAL. Cependant, le poids moléculaire du système tamponné est réduit de manière importante lorsque le mélange ou charge d'alimentation contenant de l'acétone plus du TEAL est conservé pendant 1 heure à -100°C avant la polymérisation.

No. d'essai	Acétone ajouté	TEAL ajouté	Durée de conservation	$\bar{M}_v$	INOPO
18	rien	rien	rien	830 000	7,6
19	24,9 ppm	rien	rien	453 000	8,3
20	24,9 ppm	81,3 ppm	rien	802 000	7,6
21	24,9 ppm	81,3 ppm	5 h à 20°C	673 000	7,5
22	24,9 ppm	81,3 ppm	1 h à -99°C	680 000	7,5

Ces données révèlent à nouveau que l'acétone constitue un puissant agent de régression du poids moléculaire mais que son effet nuisible est complètement annihilé dans le système tamponné contenant du TEAL. Cependant, si le système tamponné est conservé avant la polymérisation, comme c'est le cas des essais 21 et 22, le TEAL perd l'efficacité et le poids moléculaire est réduit.

No. d'essai	Poison ajouté*	TEAL ajouté**	Durée de conservation	$\bar{M}_v$	INOPO
23	0	rien	rien	662 000	7,0
24	12 ppm	rien	rien	439 000	7,1
25	12 ppm	1,2	rien	640 000	6,8
26	12 ppm	1,2	1 h à -97°C	405 000	6,7
27	12 ppm	1,2	rien***	646 000	7,4

* Le poison était constitué par 4 parties par million de méthanol, 4 parties par million d'acétone et 4 parties par million d'éther diméthylique.



** On a ajouté le TEAL à raison de 1,2 mole par mole des poisons totaux ajoutés.

*** Aucune durée de conservation avant la polymérisation, mais durée de séjour de 15 minutes à -95°C après l'amorçage et avant l'achèvement de la polymérisation.

Ces données montrent que le poids moléculaire était fortement réduit en ajoutant les poisons mixtes à la charge ou alimentation non tamponnée (essai 24) , mais n'était pas affecté dans la charge tamponnée (essai 25). La conservation de la charge ou alimentation tamponnée préalablement à l'amorçage de la polymérisation a amené le TEAL à perdre de son efficacité (essai No. 26) ; mais en tolérant une période de séjour dans le réacteur après l'amorçage de la polymérisation (comme dans le cas de l'essai No.27) , il n'y avait pas d'effet nuisible sur l'aptitude de tamponnement. Ces données révèlent que le TEAL est un agent tampon efficace lorsqu'on l'utilise de manière appropriée.

Les données de toutes ces expériences révèlent que le TEAL doit être utilisé de façon convenable afin de constituer un agent tampon efficace. Il n'est seulement efficace que lorsqu'on l'ajoute à la charge ou alimentation froide, immédiatement avant la polymérisation. Il perd de l'efficacité si la charge est chaude ou si elle est conservée avant la polymérisation, cependant que du TEAL y est présent.

Exemple 7

Cet exemple démontre que le rapport molaire de l'agent tampon au catalyseur affecte à la fois le poids moléculaire du polymère et l'efficacité du catalyseur à un niveau nettement supérieur à environ 1:1. Ici, on a utilisé du TEAL et de l' AlCl_3 .

Essai No.	Rapport molaire TEAL/ AlCl_3	Poids moléculaire relatif avec TEAL vis-à-vis de témoin sans TEAL	Efficienc relative du catalyseur avec TEAL vis-à-vis de témoin sans TEAL
1	0,16	1,04	1,0
2	0,20	1,11	0,9
3	0,42	1,01	0,8
4	0,62	1,08	0,8
5	1,05	1,13	0,7
6	2,01	0,09	0,15

Les données montrent que l'addition de TEAL à la charge ou alimentation pure (aussi exempte d'impuretés oxygénées que possible) n'a seulement qu'un effet bénéfique modéré sur le poids moléculaire et un effet négatif modéré sur l'efficienc du catalyseur jusqu'à ce qu'une quantité nettement supérieure à une mole de TEAL par mole d' AlCl_3 soit ajoutée, rapport après lequel le poids moléculaire et l'efficienc du catalyseur chutent rapidement. Dans cet exemple, un excès molaire de 5 % n'avait pas encore donné de poids moléculaire réduit, mais provoqué une réduction de 30 % de l'efficienc du catalyseur. A un rapport molaire TEAL/ AlCl_3 de 2/1, le poids moléculaire est inférieur de 10 % au poids moléculaire du témoin et l'efficienc du catalyseur a été réduite presque d'un facteur de six. Le champ de fonctionnement sur lequel le TEAL est efficace comme tampon est défini par la quantité de poisons présente et par la quantité de catalyseur du type AlCl_3 utilisée. L'agent tampon devient efficace à un niveau quelque peu inférieur lorsque la quantité ajoutée sur une base molaire excède juste la quantité totale présente des poisons et il cesse d'être efficace à un niveau quelque peu supérieur lorsque la quantité ajoutée sur une base molaire excède notablement la quantité de catalyseur du type AlCl_3 utilisée.

Exemple 8

Cet exemple est incorporé au présent mémoire dans le

but d'établir une comparaison et de démontrer le caractère critique des agents tampons utilisés aux fins de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. Dans cet exemple , on a constaté que le tri-isobutyl aluminium (TIBAL) était inefficace en tant qu'agent tampon. Les poisons ajoutés étaient, dans ce dernier cas, le t-butanol (TBOH) et le méthanol.

Essai No.	TBOH ajouté	TIBAL ajouté	Rapport moles TIBAL/ moles TBOH	$\bar{M}_v$	INOPO
1	rien	rien	-	487 000	8,3
2	26 ppm	rien	-	249 000	8,4
3	52 ppm	rien	-	226 000	8,4
4	26 ppm	110 ppm	1,6	240 000	8,7
5	52 ppm	220 ppm	1,6	244 000	9,0

Ces données montrent que le t-butanol provoque une importante régression du poids moléculaire en présence ou non de TIBAL.

Les résultats d'une série d'essais effectués avec du méthanol comme poison et du TIBAL évalué en tant qu'agent tampon sont rassemblés ci-dessous :

Essai No.	MeOH ajouté	TIBAL ajouté	Rapport moles TIBAL/moles MeOH	$\bar{M}_v$	INOPO
6	rien	rien	-	908 000	7,9
7	rien	111 ppm	-	619 000	8,4
8	9 ppm	rien	-	522 000	8,2
9	9 ppm	111 ppm	1,0	547 000	8,3

Le méthanol provoque une importante régression du poids moléculaire que le TIBAL soit présent ou non et, en fait, les données de l'essai 2 révèlent que l'addition de TIBAL entraîne, de par lui-même, une régression du poids moléculaire. L'effet du TIBAL seul est également très différent de l'effet du TEAL seul , comme montré par les données de l'exemple 7. Le TEAL seul tend à élever le poids moléculaire, tandis que le TIBAL seul le réduit.

Exemple 9

Cet exemple est également incorporé au présent mémoire dans le but d'établir une comparaison et démontre plus encore le caractère critique des agents tampons utilisés aux fins de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. Dans cet exemple, on a constaté que le chlorure de diéthyl-aluminium (DEAC) était inefficace comme agent tampon, en dépit de sa similitude avec les agents tampons utilisés conformément à la présente invention. TBOH représente le t-butanol ; DME représente l'éther diméthylique.

Essai No.	Poison (base)	Agent tampon	Rapport moles DEAC/mole base	$\bar{M}_v$
1	rien	rien	Essai témoin	836 000
2	rien	82 ppm DEAC	Tampon seulement	944 000
3	25 ppm TBOH	rien	Poison seulement	481 000
4	25 ppm TBOH	DEAC	1,5 mole/mole	436 000
5	11 ppm DME	rien	Poison seulement	593 000
6	11 ppm DME	DEAC	1,4 mole/mole	339 000
7	25 ppm acé- tone	rien	Poison seulement	334 000
8	25 ppm acé- tone	DEAC	1,1 mole/mole	408 000

Ces données prouvent que le DEAC se comporte, de par lui-même, d'une manière similaire au TEAL, en ce sens qu'il exerce un effet bénéfique modéré sur le poids moléculaire du polymère, mais que le DEAC est totalement inefficace à titre d'agent tampon avec diverses bases oxygénées. L'acé-
tone, l'éther diméthylique et le t-butanol réduisent tous fortement le poids moléculaire du caoutchouc de butyle, que le DEAC soit ou non présent à titre d'agent tampon. Par conséquent, le DEAC, tel que le TIBAL, ne convient pas comme agent tampon au cours de la polymérisation du caoutchouc de butyle.

Exemple 10

Cet exemple prouve l'utilité du triméthyl aluminium (TMAL) à titre d'agent tampon, conformément à la présente invention.

Essai No.	Poison ajouté	TMAL ajouté	Rapport mole TMAL/ mole Poison	$\bar{M}_v$	INOPO
1	rien	rien	Témoin	891 000	8,1
2	rien	41,6 ppm	TMAL seule- ment	969 000	7,8
3	12,8 ppm MeOH	rien	MeOH seule- ment	763 000	8,1
4	12,8 ppm MeOH	58 ppm	2,03	967 000	7,7
5	24,9 ppm Acé- tone	rien	Acétone seulement	509 000	7,6
6	24,9 ppm Acé- tone	56 ppm	1,84	790 000	7,4

Ces données montrent que le méthanol ou l'acétone réduit de manière importante le poids moléculaire du polymère lorsqu'on l'ajoute à la polymérisation témoin, mais que la réduction du poids moléculaire est fortement évitée lorsque ces mêmes poisons sont ajoutés à la charge ou alimentation tamponnée contenant du TMAL. Le TMAL est un agent tampon efficace lorsqu'on l'ajoute à la charge ou alimentation de butyle froide immédiatement avant la polymérisation.

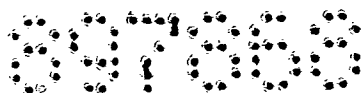
On a effectué une autre série de polymérisations discontinues similaires à celles de l'exemple 1, avec de l'éther diméthylique comme poison et du TMAL comme agent tampon. Certaines des alimentations ou charges tamponnées furent également conservées avant d'amorcer la polymérisation, comme dans le cas de l'exemple 6, afin de déterminer si le TMAL perd de l'efficacité si les charges qui le contiennent sont conservées avant la polymérisation.

Essai No.	DME ajouté	TMAL ajouté	Rapport mole TMAL/mole DME	Durée de conservation	$\bar{M}_v$	INOPO
7	rien	rien	Témoin	rien	589 000	8,2
8	34,5 ppm	rien	DME seulement	rien	315 000	7,9
9	34,5 ppm	78,7 ppm	1,45	rien	621 000	7,9
10	34,5 ppm	78,7 ppm	1,45	4 h à -78°C	424 000	8,3

Ces données montrent que l'addition d'éther diméthylique à la polymérisation témoin réduit fortement le poids moléculaire du polymère, mais que la réduction du poids moléculaire est empêchée lorsque l'on ajoute de l'éther diméthylique à la charge tamponnée contenant du TMAL. Cependant, si la charge tamponnée est conservée pendant des périodes importantes avant la polymérisation, comme dans le cas de l'essai 8, le TMAL perd son efficacité en tant qu'agent tampon et n'est plus capable d'empêcher l'éther diméthylique de réduire le poids moléculaire du caoutchouc de butyle. Ces données montrent que le TMAL est un agent tampon efficace pour la polymérisation du caoutchouc de butyle, mais que, de manière similaire au TEAL, il faut l'utiliser de la manière appropriée pour lui conserver son efficacité.

Exemple 11

Cet exemple démontre l'intérêt de l'hydrure de diisobutyl aluminium (DIBAL-H) à titre d'agent tampon utilisé conformément à la présente invention.



Essai No.	Poison ajouté	Agent tampon ajouté	Rapport mole tampon/mole poison	$\bar{M}_v$	INOPO
1	rien	rien	Témoin	635 000	8,6
2	rien	87,4 ppm DIBAL H	DIBAL H seulement	753 000	8,6
3	24,2 ppm Acétone	rien	Acétone seulement	424 000	8,2
4	24,2 ppm Acétone	87,4 ppm DIBAL H	1,48	671 000	8,6
5	24,2 ppm Acétone	63,4 ppm TEAL	1,33	668 000	7,8
6	12,3 ppm Méthanol	rien	Méthanol seulement	487 000	8,5
7	12,3 ppm Méthanol	87,4 ppm DIBAL H	1,60	860 000	8,1

Ces données montrent que le méthanol ou l'acétone réduit fortement le poids moléculaire du caoutchouc de butyle lorsqu'on l'ajoute à la polymérisation témoin, mais que la réduction du poids moléculaire est empêchée lorsque ces mêmes poisons sont ajoutés à une charge ou alimentation tamponnée contenant un excès molaire de DIBAL H ou de TEAL. Le DIBAL H dans l'essai 4 est aussi efficace pour empêcher la perte de poids moléculaire provoquée par l'acétone que le TEAL l'est dans l'essai 5. Les données montrent également que le DIBAL H seul (essai 2) tend, comparativement au témoin, à élever le poids moléculaire du caoutchouc de butyle plutôt qu'à le réduire. A la fois en termes d'efficacité de tamponnement et d'effet sur le poids moléculaire, le DIBAL H se comporte bien plus comme le TEAL que comme le tri-isobutyl aluminium.

Essai No.	t-Butanol ajouté	DIBAL H ajouté	Rapport moles DIBAL H/moles t-Butanol	$\bar{M}_v$	INOPO
8	rien	rien	Témoin	745 000	8,5
9	23 ppm	rien	t-butanol seulement	237 000	9,0
10	23 ppm	66,2 ppm	1,50	755 000	8,1

Ces données montrent que le t-butanol réduit de manière importante le poids moléculaire lorsqu'on l'ajoute au témoin, mais qu'il n'a pas d'effet lorsqu'on l'ajoute à la charge ou alimentation tamponnée contenant un excès molaire de DIBAL-H. Le DIBAL-H est indiqué pour être un agent tampon efficace destiné à empêcher les effets nuisibles du t-butanol sur la polymérisation du caoutchouc de butyle.

Essai No.	Ether diméthyl- lique ajouté	DIBAL-H ajouté	Rapport moles DIBAL-H/moles éther	$\bar{M}_v$	INOPO
11	rien	rien	Témoin	589 000	8,2
12	34,5 ppm	rien	Ether seu- lement	315 000	7,9
13	34,5 ppm	15,2 ppm	1,43	678 000	7,1

Ces données montrent que le DIBAL-H est un agent tampon efficace pour empêcher les effets nuisibles de l'éther diméthylque sur la polymérisation du caoutchouc de butyle.

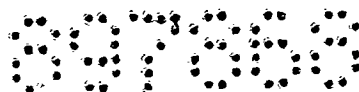
Toutes ces données montrent que le DIBAL-H, tout comme le TEAL et le TMAL, constitue un agent tampon efficace pour la polymérisation du caoutchouc de butyle, lorsqu'on l'utilise de manière appropriée. Ces agents tampons contrecarrent ou empêchent les effets nuisibles que les "poisons" exercent sur la polymérisation du caoutchouc de butyle. Leur utilisation a pour résultat la mise en oeuvre d'un procédé de polymérisation amélioré.

Exemple 12

Afin de confirmer les avantages de la présente invention dans des conditions industrielles réelles, on a effectué une série d'essais dans un réacteur à caoutchouc de butyle de grande échelle, pour montrer que les effets nuisibles de traces de poisons et/ou d'activateurs dans la charge ou alimentation pour caoutchouc de butyle peuvent être combattus par l'utilisation appropriée d'agents complexants ou tampons. On a effectué ces tests ou essais en

utilisant un réacteur à caoutchouc de butyle de grande échelle classique, que l'on avait pourvu d'un équipement auxiliaire pour permettre l'injection de quantités réglées et mesurées de poisons , d'activateurs et d'agents tampons dans la charge ou l'alimentation du réacteur. Le réacteur était du modèle tubulaire à tirage classique. On a fait circuler le contenu du réacteur par une pompe à hélice à pénétration par le fond, centrée dans le tube à tirage. On a refroidi le réacteur en faisant circuler de l'éthylène liquide dans les chemises où il se vaporisait pour assurer la réfrigération. On a maintenu la température du réacteur à sa valeur la plus faible possible permise par l'installation et on a réchauffé le réacteur lentement au cours d'un essai au fur et à mesure de son encrassement. La vitesse de réchauffement est une fonction de la vitesse d'encrassement. On a réalisé tous les essais ou tests à un débit d'alimentation constant, avec une durée de séjour d'environ 40 minutes. L'effluent du réacteur déborda dans un réservoir de flashing auquel on ajouta de la vapeur d'eau et de l'eau chaude en vue de récupérer le caoutchouc de butyle sous forme d'une suspension dans de l'eau. Les monomères non entrés en réaction subirent un flashing en tête à des fins de recyclage.

On a mis les essais ou tests en oeuvre en établissant des conditions d'état constant et en commençant ensuite l'injection continue de l'agent tampon et/ou activateur/poison souhaité à débit réglé et mesuré. Après l'établissement d'un nouvel état constant " d'essai" , on a déterminé les effets des agents injectés en comparant les conditions d'état constant du réacteur avant, pendant et après l'injection d'essai. On a habituellement effectué les tests ou essais à conversion de monomère constante en ajustant le débit du catalyseur pour corriger l'effet de l'agent injecté sur l'activité du catalyseur, mais on a maintenu tous les autres



paramètres aussi constants que possible au cours d'une série d'essais, de façon que les effets de l'agent injecté pussent être nettement établis. On a ensuite fait fonctionner les réacteurs témoins simultanément avec le réacteur d'essai, de façon à pouvoir observer les perturbations provoquées par des variations incontrôlées se manifestant dans l'installation et à ne pas les attribuer erronément à l'agent injecté.

Les accessoires de refroidissement de la charge ou de l'alimentation comprenaient deux étages d'échangeurs de chaleur refroidis à l'éthylène. Les accessoires pour l'injection des agents étaient construits de façon que le poison ou l'activateur fût injecté dans la charge ou alimentation du réacteur à l'entrée du premier réfrigérant de la charge à l'éthylène, cependant que l'agent tampon fût injecté en aval de ce point, à l'entrée du second réfrigérant de la charge à l'éthylène. On a procédé de cette manière afin de se conformer à des conditions que des études en vaisselle de laboratoire avaient révélées être nécessaires pour obtenir un tamponnement efficace. De cette manière, l'agent tampon fut injecté dans la charge "empoisonnée" froide avec une durée de contact de seulement quelques secondes avant d'entrer dans le réacteur où la polymérisation s'effectuait de manière continue.

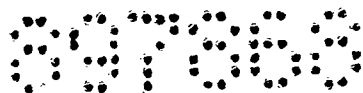
Les données d'une série d'essais qui montrent les effets nuisibles de l'injection de méthanol dans la charge du réacteur et ensuite l'annihilation de ces effets par l'injection de TEAL en aval du méthanol, sont résumées ci-dessous. La vitesse d'alimentation du réacteur était de 6655 kg/heure d'une charge ou alimentation contenant 31,5 % en poids d'isobutylène et 0,82 % en poids d'isoprène dans le chlorure de méthyle. Au cours de la période d'essai, on a injecté du méthanol dans la charge à raison de 0,129 kg/h = 4,03 moles/h = 19 ppm en poids par rapport à la charge ou

l'alimentation. Au cours de la période d'injection du TEAL, on a injecté ce dernier en aval du méthanol à raison de $0,854 \text{ kg/h} = 7,5 \text{ moles/h} = 128 \text{ ppm}$ en poids par rapport à la charge. Le rapport molaire du TEAL au méthanol au cours de l'essai était par conséquent de 1,86. Les données provenant des diverses périodes d'état constant des séries d'essais sont résumées ci-dessous. L'indice du réacteur est défini comme la viscosité Mooney du caoutchouc de butyle produit, divisée par la teneur en isobutylène de la phase liquide du réacteur.

Résultats résumés- Méthanol suivis de la série d'essais au TEAL

	<u>Avant essai</u>	<u>+MeOH</u>	<u>+ MeOH δ TEAL</u>	<u>Après essai</u>
Viscosité Mooney du caoutchouc de butyle	60	49	60	60
Indice du réacteur	11,7	9,8	10,7	10,5
Isobutylène non entré en réaction, %	5,1	5,0	5,6	5,7
Conversion de l'isobutylène, %	87,3	87,3	86,0	85,8
Débit d' AlCl_3 , kg/h,	1,374	1,642	1,79	1,25
moles/h	10,3	12,3	13,4	9,36
Efficiencce d' AlCl_3 , p/p	1330	1115	1003	1439
Vitesse de réchauffement, °C/h	0,12	0,085	0,006	0,14

Dans cette série d'essais, on a amené le réacteur à un fonctionnement à état constant et on a mesuré et enregistré les conditions de fonctionnement; ensuite, on a amorcé l'injection de méthanol et on a ajusté le débit du catalyseur pour tenter de maintenir la conversion de l'isobutylène approximativement constante. On a équilibré le réacteur à un nouvel état constant que l'on a soumis à mesure et enregistrement ; ensuite, on a commencé l'injection de TEAL en aval du méthanol. On a de nouveau ajusté



le débit du catalyseur pour maintenir la conversion environ constante et on a équilibré le réacteur à un troisième état constant que l'on a de nouveau soumis à mesure et enregistrement ; finalement, on a arrêté les injections tant du méthanol que du TEAL et on a de nouveau ajusté le débit de catalyseur pour maintenir la conversion constante et on a équilibré le réacteur à un quatrième état constant. Les premier et quatrième états constants, tous deux sans injection intentionnelle de matériaux dans l'alimentation ou charge , représentent le cas de base auquel on peut comparer les périodes d'essai. Bien que les états constants initial et final représentassent l'état de base sans injection dans l'alimentation ou charge, ils n'étaient pas identiques parce que le réacteur avait été mis en service pendant une longue période au moment où le quatrième état constant fut atteint. Dans l'intervalle, il avait souffert d'un encrassement considérable et avait été réchauffé de plusieurs degrés Celsius. Etant donné qu'il faut au moins six heures pour qu'un réacteur atteigne un nouvel état constant après l'apport d'une modification, le réacteur avait été en cours de production au moins 24 heures au moment où le quatrième état constant fut atteint. En général, lorsqu'un réacteur s'encrasse et chauffe, on peut s'attendre à certaines tendances :

1.) L'efficacité du catalyseur tend à s'accroître légèrement (noter que l'efficacité initiale du catalyseur était de 1330 et l'efficacité finale de ce catalyseur de 1440).

2.) La vitesse de réchauffement tend à s'élever de manière toujours accélérée (noter la vitesse de réchauffement initiale de 0,12°C par heure et la vitesse de réchauffement finale de 0,14°C par heure).

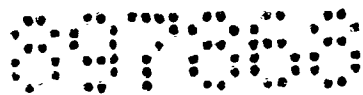
3.) L'indice du réacteur qui est simplement le rapport de la viscosité Mooney à l'isobutylène non entré en réaction tend à diminuer légèrement (noter l'indice initial de

11,7 et l'indice final de 10,5). L'indice du réacteur est une mesure des performances ou comportement d'un système de réaction que l'on exprime en l'absence d'effets d'empoisonnement, un indice élevé étant préféré.

Il est important d'être conscient de ces tendances au fur et à mesure du fonctionnement du réacteur pour interpréter les données obtenues.

Une comparaison de la période précédant les essais ou tests à la période au cours de l'injection du méthanol montre que le méthanol réduit fortement la viscosité Mooney (une mesure du poids moléculaire du polymère) et l'indice du réacteur, comme aussi l'activité du catalyseur. Ces changements sont indésirables et, s'ils se produisent par suite de fluctuations stochastiques du niveau de méthanol dans l'alimentation ou charge, rendraient très difficiles le réglage du réacteur et la production d'un caoutchouc de butyle conforme aux spécifications. Les données provenant de la période d'injection simultanée de méthanol et de TEAL montrent que l'injection de TEAL a contrecarré l'effet nuisible du méthanol sur la viscosité Mooney et l'indice du réacteur. Une comparaison de cet état constant à l'état constant final après arrêt de l'injection des deux agents précités montre que le TEAL a totalement empêché le méthanol de réduire la viscosité Mooney ou l'indice du réacteur. Manifestement, l'injection de méthanol a gravement affecté la masse réactionnelle mais n'a que peu d'effet sur la masse réactionnelle tamponnée contenant du TEAL.

Le TEAL ne contrecarre pas l'effet nuisible du méthanol sur l'efficacité du catalyseur parce que, comme il sera montré plus tard, le TEAL lui-même réduit l'efficacité du catalyseur, mais ceci ne constitue pas de problème pratique important. Il est même apparent que l'introduction de méthanol et de TEAL exerce un effet favorable sur la réduction de la vitesse de réchauffement du réacteur, ce qui est



extrêmement souhaitable. Cet effet favorable du TEAL est encore démontré dans des exemples ultérieurs.

Ces données montrent ainsi que le TEAL constitue un agent tampon efficace dans des conditions de production du caoutchouc de butyle à grande échelle et qu'il est capable de contrecarrer les effets nuisibles du méthanol sur le poids moléculaire du polymère et l'indice du réacteur. Au surplus, on constate que le TEAL exerce un effet bénéfique sur la vitesse de réchauffement du réacteur.

Exemple 13

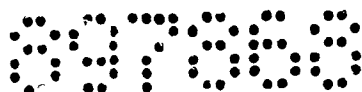
On a entrepris une autre série d'essais d'une manière similaire à celle décrite à l'exemple 12, afin de confirmer l'efficacité du TEAL à titre d'agent tampon vis-à-vis des effets nuisibles du méthanol dans un réacteur de polymérisation du caoutchouc de butyle. Dans cette série d'essais également, le TEAL fut injecté dans le réacteur en premier lieu et le méthanol fut ensuite injecté, afin d'évaluer les effets du méthanol dans le réacteur tamponné contenant le TEAL. Les points d'injection étaient les mêmes que ceux décrits à l'exemple 12, le TEAL étant injecté dans la charge ou alimentation froide en aval du méthanol et immédiatement avant de pénétrer dans le réacteur. Pour cette série d'essais, le débit d'alimentation dans le réacteur était de 6655 kg/h d'une charge ou alimentation contenant 32,4 % en poids d'isobutylène et 0,84 % en poids d'isoprène dans du chlorure de méthyle. Comme à l'exemple 12, on a injecté le TEAL dans l'alimentation ou charge à raison de 0,854 kg/h et le méthanol à raison de 0,129 kg/h au cours des périodes d'injection. Le rapport molaire TEAL/méthanol était ici également de 1,86. Les données provenant des diverses parties à état constant de cette série d'essais sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés - Série d'essais avec TEAL suivi de méthanol

	Avant essai	+ TEAL	+ TEAL + MeOH	Après essai
Viscosité Mooney	60	62	59	58
Indice du réacteur	10,5	10,9	10,5	10,0
Isobutylène non entré en réaction, %	5,7	5,7	5,6	5,8
Conversion de l'isobutylène, %	86,4	86,0	86,3	86,1
Débit d' AlCl_3 , kg/h	1,13	1,68	1,70	0,96
moles/h	8,44	12,59	12,73	7,18
Efficienc de l' AlCl_3 , p/p	1655	1103	1095	1930
Vitesse de réchauffement, °C/h	0,14	0,23	0,17	0,68

Au cours de cette série d'essais, on a de nouveau équilibré le réacteur à quatre conditions à état constant séparées, comme dans le cas de l'exemple 12, des ajustements du débit en catalyseur étant réalisés après chaque changement pour garder la conversion approximativement constante. On a d'abord équilibré le réacteur en fonctionnement normal, puis avec injection de TEAL, puis avec injection de TEAL et de méthanol et finalement de nouveau avec injection des deux agents arrêtée.

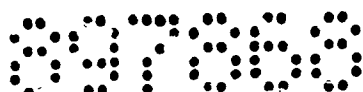
Les données montrent que l'injection de TEAL seule a un effet bénéfique modéré sur la viscosité Mooney et l'indice du réacteur, comme dans le cas des tests en laboratoire et provoque une chute significative (quoique non importante) de l'efficienc du catalyseur. Ensuite, on a commencé l'injection de méthanol dans le réacteur contenant le TEAL et cette injection demeura pratiquement sans effet aucun. Le réacteur tamponné dans lequel du TEAL était injecté demeurerait virtuellement in affecté par le méthanol. Ceci est en contraste aigu avec l'effet de l'injection de



méthanol dans un réacteur non tamponné, comme dans le cas de l'exemple 12. L'élimination simultanée du TEAL et du méthanol demeura sans effet appréciable sur la viscosité Mooney ou sur l'indice du réacteur, bien que l'efficacité du catalyseur s'éleva bien évidemment nettement. La vitesse de réchauffement du réacteur s'éleva de nouveau fortement même lorsque le TEAL et le méthanol furent enlevés, montrant leur effet bénéfique sur cet important paramètre. Ces données montrent clairement que le TEAL est un agent tampon efficace dans des conditions de polymérisation à grande échelle pour empêcher le méthanol d'affecter les performances du réacteur de manière nuisible. Des variations du niveau de méthanol d'une charge ou alimentation pénétrant dans un réacteur tamponné contenant du TEAL ne troublent en aucune manière le réacteur, tandis que des variations similaires du niveau de méthanol de la charge ou alimentation pénétrant dans un système de réaction de caoutchouc de butyle non tamponné, perturbent fortement le réacteur et provoquent une mise hors spécification du caoutchouc à produire et entraînent un réglage difficile du réacteur.

Exemple 14

On a effectué une série d'essais à grande échelle, similaires à ceux décrits dans les exemples 12 et 13, pour confirmer l'efficacité du TEAL en tant qu'agent tampon pour contrecarrer les effets préjudiciables de l'acétone dans un réacteur de polymérisation du caoutchouc de butyle. Dans cette série d'essais, on a injecté de l'acétone dans le réacteur équilibré pour mesurer son effet nuisible. Cette opération fut suivie d'une période au cours de laquelle on a simultanément injecté du TEAL et de l'acétone pour déterminer si le TEAL pouvait annihiler les effets nuisibles de l'acétone. La vitesse d'alimentation du réacteur pour cette série d'essais était de 6542 kg/h d'une charge contenant 32,0 % d'isobutylène et 0,83 % d'isoprène en poids

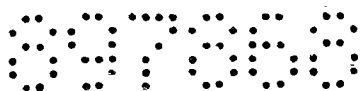


dans du chlorure de méthyle. On a injecté l'acétone à raison de 0,22 kg/h = 3,77 moles/h = 33 ppm sur base de la charge et on a injecté le TEAL à raison de 0,854 kg/h = 7,5 moles/h = 130 ppm par rapport à la charge ou alimentation au cours des périodes d'injection. Le rapport molaire du TEAL à l'acétone était de 1,99. Les données provenant des diverses parties à état constant de cette série d'essais sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés-Série d'essais acétone suivie de TEAL

	<u>Avant essai</u>	<u>+ Acétone</u>	<u>+ Acétone δ TEAL</u>	<u>Après essai</u>
Viscosité Mooney	68	59	70	64
Indice du réacteur	10,5	9,4	10,5	10,5
Isobutylène non entré en réaction, %	6,5	6,3	6,7	6,1
Conversion de l'iso- butylène, %	84,0	84,3	82,7	85,2
Débit d' AlCl_3 , kg/h moles/h	1,14	1,40	1,74	0,95
Efficience de l' AlCl_3 , p/p	1540	1256	990	1870
Vitesse de réchauffe- ment, °C/h	0,085	0,10	0,14	0,27

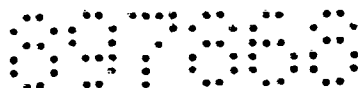
Ces données montrent que l'injection d'acétone dans le réacteur équilibré réduit de manière importante la viscosité Mooney, l'indice du réacteur et l'efficience du catalyseur. Une variation stochastique du taux d'acétone dans la charge ou alimentation introduite dans un réacteur de caoutchouc de butyle dérègle gravement le réacteur et se traduit par une production hors spécification. L'injection de TEAL en aval de l'acétone contrecarre complètement les effets nuisibles de l'acétone sur la viscosité Mooney et l'indice du réacteur (mais non sur l'efficacité ou efficience du catalyseur comme déjà expliqué). L'élimination simultanée du TEAL et de l'acétone n'eut pas d'effet sur l'indice du réacteur (et n'aurait pas eu d'effet sur la viscosité Mooney si la conversion de l'isobutylène avait



été maintenue constante). Il apparaît ici encore clairement que le TEAL constitue un agent tampon efficace pour contre-carrer les effets nuisibles de l'acétone dans un système de réaction de caoutchouc de butyle. L'introduction d'acétone dans un réacteur tamponné contenant du TEAL n'aurait que peu d'effet sur les performances du réacteur ou sur le produit obtenu.

Exemple 15

On a mis en oeuvre une série d'essais à grande échelle, similaires à ceux déjà décrits, pour confirmer l'efficacité du TEAL à titre d'agent tampon contre les effets nuisibles de l'éther diéthylique dans un réacteur de polymérisation du caoutchouc de butyle. Au cours de cette série d'essais, on a en premier lieu injecté du TEAL dans le réacteur et on a ensuite injecté de l'éther diéthylique pour évaluer les effets de l'éther dans le réacteur tamponné contenant du TEAL. Les points d'injection étaient comme antérieurement décrits, le TEAL étant injecté dans la charge ou alimentation froide en aval du point d'injection d'éther et immédiatement avant la pénétration dans le réacteur. Le débit d'alimentation pour cette série d'essais était de 6542 kg/h d'une charge contenant 30,4 % d'isobutylène et 0,79 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. On a injecté le TEAL dans la charge ou alimentation au débit de 0,69 kg/h = 6,1 moles/h = 105 ppm par rapport à l'alimentation ou charge et on a injecté l'éther diéthylique à raison de 0,288 kg/h = 3,89 moles/h = 44 ppm par rapport à la charge au cours des périodes d'injection. Le rapport molaire TEAL/éther était de 1,57. Comme dans les essais précédents, on a de nouveau équilibré le réacteur à quatre conditions d'état constant séparées, des ajustements du débit du catalyseur étant réalisés après chaque changement pour maintenir la conversion de l'isobutylène approximativement constante. On a d'abord équilibré le réacteur



en fonctionnement normal, puis, cependant que du TEAL y était injecté, puis avec injection simultanée de TEAL et d'éther diéthylique, et finalement avec injection des deux agents arrêtée. Les données provenant des quatre parties à état constant de cette série d'essais sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés-Série d'essais TEAL suivi d'éther diéthylique

	Avant essai	+ TEAL	+ TEAL & éther di- éthylique	Après essai
Viscosité Mooney	64	68	64	65
Indice du réacteur	11,6	11,7	11,2	11,4
Isobutylène non entré en réaction, %	5,5	5,8	5,7	5,7
Conversion de l'iso- butylène, %	85,5	84,3	84,5	85,1
Débit d' AlCl_3 , kg/h moles/h	1,20	1,84	1,84	1,18
Efficienc de l' AlCl_3 , p/p	1410	912	915	1440
Vitesse de réchauffe- ment, °C/h	0,09	0,05	0,07	0,13

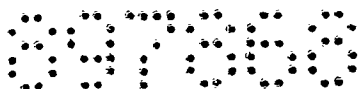
Ces données montrent que l'introduction de TEAL seul avait un effet bénéfique très modéré sur la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et provoqua une chute substantielle de l'efficienc du catalyseur. Ensuite, l'introduction de l'éther diéthylique dans le réacteur tamponné par du TEAL n'eut pratiquement pas d'effet du tout. Le TEAL a très efficacement tamponné le réacteur contre les effets nuisibles de l'éther diéthylique, si bien que son introduction n'a pas dérégulé le réacteur en aucune façon. Au cours d'un essai comparatif, dont les résultats sont présentés ci-dessous, l'introduction d'éther diéthylique dans un réacteur non protégé par l'action tamponnante du TEAL, réduisit fortement la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et

entraîna un caoutchouc de butyle de médiocre qualité. L'élimination simultanée du TEAL et de l'éther n'eut de nouveau aucun effet sur la viscosité Mooney, ni sur l'indice du réacteur, montrant ainsi que le TEAL empêchait l'éther de réduire ces paramètres. L'efficacité du catalyseur s'éleva bien évidemment après l'enlèvement de l'agent tampon et du poison. Ces données montrent à nouveau que le TEAL constitue un agent tampon efficace dans des conditions de polymérisation à grande échelle, de manière à empêcher l'éther diéthylique d'affecter de façon préjudiciable les performances du réacteur. Le réacteur tamponné contenant du TEAL a été rendu insensible aux variations du taux d'éther dans la charge ou alimentation et il ne serait pas dérégulé par les variations de qualité de la charge ou alimentation naturelles qui se manifestent de temps en temps.

Les données issues de l'essai comparatif montrant les effets de l'injection d'éther diéthylique dans un réacteur non tamponné normal sont présentées ci-dessous. Au cours de cet essai, le débit de la charge ou de l'alimentation était de 6542 kg/h de charge ou alimentation contenant 32,5 % d'isobutylène et 0,84 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. On a injecté l'éther diéthylique à raison de 0,25 kg/h = 3,4 moles/h = 38,5 ppm par rapport à la charge.

Résultats résumés- effets de l'éther diéthylique

	<u>Avant l'essai</u>	<u>+ Ether diéthylique</u>
Viscosité Mooney	55	46
Indice du réacteur	10	8,5
Isobutylène non entré en réaction, %	5,5	5,4
Conversion de l'isobutylène, %	87,1	87,2
Débit d' AlCl_3 , kg/h	1,04	1,30
moles/h		
Efficienc e de l' AlCl_3 , p/p	1780	1420
Vitesse de réchauffement, °C/h	0,17	0,14



Les données montrent que l'injection d'éther dans le réacteur non protégé normal provoqua une importante réduction de la viscosité Mooney, de l'indice du réacteur et de l'efficacité du catalyseur et se traduisit par la production de caoutchouc de butyle hors spécification.

Les résultats de ces essais d'installation 12 à 15 ont révélé que le TEAL était un agent tampon efficace pour toutes classes de poisons oxygénés (alcools, cétones et éthers). Ce produit empêche efficacement ces poisons d'affecter un réacteur à caoutchouc de butyle, si bien que l'on peut maintenir une production stable conforme aux spécifications, en dépit des fluctuations des taux de ces poisons dans l'alimentation ou charge. Au surplus, ces données montrent qu'une injection de TEAL dans le réacteur a l'effet bénéfique de réduire la vitesse de réchauffement du réacteur, ce qui a des conséquences économiques importantes, parce qu'une vitesse de réchauffement réduite permet de prolonger la durée de service et/ou d'accroître le taux de production de polymère sans réduire la longueur de service pouvant être atteinte jusqu'à une valeur inacceptablement faible.

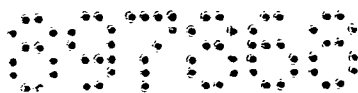
Exemple 16

Le but de cet exemple était le tamponnement contre l'effet de l'HCl dans une réaction de polymérisation du caoutchouc de butyle. On se réfère communément à l'HCl comme à un activateur de catalyseur dans le procédé de fabrication du caoutchouc de butyle. On sait qu'il réduit la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et qu'il augmente fortement l'efficacité du catalyseur et la vitesse de réchauffement du réacteur lorsqu'il est présent dans la charge introduite dans le réacteur. L'efficacité du catalyseur accrue est fréquemment souhaitable, mais un réchauffement du réacteur rapide est toujours indésirable parce qu'il limite la durée de service et la production du caoutchouc de butyle.

On a mis en oeuvre une série d'essais à grande échelle en répétant les modes opératoires antérieurement décrits. Cependant, en raison de l'effet extrêmement puissant que l'HCl exerce sur la vitesse de réchauffement du réacteur, il ne fut pas possible d'effectuer un test prolongé pour obtenir un certain nombre de conditions d'état constant dans le même réacteur, comme c'était le cas des tests précédents. Au contraire, les tests avec l'HCl ont été effectués un à la fois et, dans certaines circonstances, il fut nécessaire de comparer le réacteur contenant l'HCl à un réacteur témoin côte à côte, au lieu de comparer deux états constants différents dans le même réacteur, comme c'était le cas des exemples précédents.

Les effets extrêmement nuisibles que l'HCl exerce sur la polymérisation du caoutchouc de butyle sont montrés par les résultats de l'expérience qui suit.

On a injecté de l'HCl gazeux anhydre dans la charge ou alimentation d'un réacteur équilibré à raison de 7,5 ppm en poids par rapport à l'alimentation ou charge. Le point d'injection était le même que celui utilisé pour l'injection des poisons oxygénés, à l'entrée du premier refroidisseur de la charge à l'éthylène. Dès que l'injection de l'HCl gazeux fut amorcée, la température du réacteur commença à s'élever rapidement. Elle poursuivit sa rapide élévation, accompagnée d'une forte chute du taux d'isobutylène non entré en réaction, en dépit de tous les efforts déployés pour réduire la vitesse du catalyseur dans le réacteur. Il se révéla impossible de stabiliser le réacteur pour obtenir un nouvel état constant. En moins d'une heure, la température du réacteur s'était élevée de plus de 5°C et le réacteur se colmata, si bien qu'il dut être mis hors production en vue de son nettoyage. Il est clair qu'une fluctuation stochastique du niveau d'HCl dans la charge de cette amplitude serait extrêmement nuisible pour les opé-



rations de polymérisation et pourrait entraîner un emballement de la température de tous les réacteurs en service.

Etant donné que les effets de l'HCl furent si puissants qu'il ne fut pas possible d'injecter 7,5 ppm dans la charge ou alimentation d'un réacteur en service sans provoquer son " grillage" et sa colmatation. Par conséquent, on a tenté d'amorcer la polymérisation cependant que du HCl était déjà présent dans l'alimentation ou charge au départ. Cette technique permit le fonctionnement d'un réacteur contenant de l'HCl pendant une durée suffisamment longue pour obtenir un état constant. Cependant, il ne fut pas possible d'enlever le HCl et de rééquilibrer le réacteur sans HCl pour comparer les deux états constants dans le même réacteur, en raison de la vitesse de réchauffement rapide. Par conséquent, le réacteur contenant de l'HCl doit être comparé à un autre réacteur fonctionnant en même temps comme réacteur témoin. On a fait fonctionner les deux réacteurs de la même manière et pendant la même durée de temps, sauf que l'on a injecté de l'HCl anhydre dans la charge ou alimentation du réacteur d'essai à raison de 7,5 ppm par rapport à la charge ou alimentation. Le débit de l'alimentation ou charge dans les deux réacteurs fut le même et s'éleva à 6542 kg/h d'une charge ou alimentation contenant 33 % d'isobutylène et 0,86 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. Les conditions d'état constant dans les deux réacteurs sont comparées ci-dessous :

	Réacteur d'essai avec 7,5 ppm HCl	Réacteur témoin sans HCl
Viscosité Mooney	44	70
Indice du réacteur	9,4	12,5
Isobutylène non entré en réaction, %	4,7	5,6
Conversion de l'isobutylène, %	89,8	86,8
Débit d'AlCl ₃ , kg/h	0,22	1,31
moles/h		
Efficienc de l'AlCl ₃ , p/p	8880	1430
Vitesse de réchauffement, °C/h	1,2	0,1

Les données montrent que l'HCl a réduit de manière importante le viscosité Mooney et l'indice du réacteur et a provoqué un accroissement sextuple de l'efficacité du catalyseur. En même temps, la vitesse de réchauffement du réacteur s'accrut d'un facteur de 12 jusqu'à $1,2^{\circ}\text{C/h}$. Au cours de la période de cinq heures nécessaire pour obtenir un état constant, le réacteur d'essai s'était réchauffé de plus de 6°C . Il se colmata et dut être mis hors production en vue de son nettoyage peu de temps après l'arrêt de l'injection de l'HCl pour tenter de rétablir un équilibre sans HCl. Il est clair que la présence d'HCl dans la charge a un effet désastreux sur les performances du réacteur.

Au cours d'un autre essai, du HCl et du TEAL furent injectés simultanément dans un réacteur équilibré pour confirmer l'efficacité du TEAL à titre d'agent tampon en vue de prévenir les effets nuisibles de l'HCl sur la polymérisation du caoutchouc de butyle. Au cours de cet essai, on a équilibré le réacteur dans des conditions normales et on a ensuite entamé l'injection simultanée d'HCl et de TEAL dans la charge ou alimentation pour établir un nouvel état constant. Un troisième état constant fut atteint en interrompant l'injection des deux agents. Le débit d'alimentation du réacteur fut de 6542 kg/h d'une charge contenant $33,2\%$ d'isobutylène et $0,86\%$ d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. Au cours de la période d'injection, on a injecté de l'HCl anhydre gazeux à l'endroit du premier réfrigérant à éthylène, au débit de $0,042\text{ kg/h} = 1,15\text{ mole/h} = 6,4\text{ ppm}$ par rapport à la charge ou alimentation. On a injecté du TEAL en aval de l'HCl à l'entrée du second réfrigérant de la charge ou alimentation à l'éthylène, dans la charge ou alimentation froide, à raison de $0,992\text{ kg/h} = 8,7\text{ moles/h} = 152\text{ ppm}$ par rapport à la charge ou alimentation. Le rapport molaire TEAL/HCl était de 7,57. Les données provenant de ces périodes d'état constant de cette série

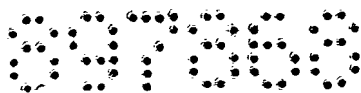
d'essais sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés- Injection simultanée HCl/TEAL

	Avant essai	HCl et TEAL simultanés	Après essai
Viscosité Mooney	57	65	59
Indice du réacteur	10,2	10,8	9,8
Isobutylène non entré en réaction, %	5,6	6,0	6,0
Conversion de l'iso- butylène, %	86,9	85,9	85,9
Débit d' AlCl_3 , kg/h	1,23	1,23	1,23
moles/h	9,19	9,19	9,19
Efficienc de l' AlCl_3 , p/p	1541	1524	1524
Vitesse de réchauffe- ment, °C/h	0,2	0,2	9,1
Méthanol, ppm par rap- port à la charge	11	11	11

Ces données montrent que le TEAL est un tampon efficace pour prévenir les effets nuisibles de l'HCl sur la réaction de polymérisation du caoutchouc de butyle. Le TEAL empêcha totalement l'HCl de réduire la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et empêcha également l'HCl d'élever l'efficacité du catalyseur et la vitesse de réchauffement. En fait, l'introduction simultanée de HCl et de TEAL n'eut, au total, qu'extrêmement peu d'effet sur le réacteur, contrairement aux effets désastreux que l'HCl exerça en l'absence de l'action tamponnante protectrice du TEAL. La légère élévation de la viscosité Mooney et de l'indice du réacteur, qui se produisit au cours de cette série d'essais, lorsque l'HCl et le TEAL furent introduits simultanément, était due au fait qu'une petite quantité de méthanol était présente dans la charge ou alimentation et que le TEAL contrecarra ses effets aussi bien qu'il empêcha l'HCl d'affecter le réacteur.

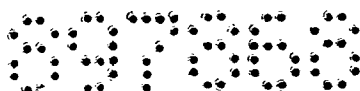
Le TEAL est manifestement un agent tampon efficace contre les effets nuisibles de l'HCl gazeux sur la poly-



mérisation du caoutchouc de butyle. De très faibles variations du taux d'HCl des charges de production du caoutchouc de butyle se manifestent au cours de la pratique normale et affectent de manière importante les performances en l'absence de TEAL, mais n'ont que peu d'effet dans un réacteur tamponné contenant du TEAL.

Exemple 17

Le chlore gazeux anhydre constitue un autre puissant activateur de catalyseur, tout comme l'HCl gazeux. A de très faibles proportions dans l'alimentation ou charge du réacteur, il réduit de manière importante la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et augmente fortement l'efficacité du catalyseur et la vitesse de réchauffement du réacteur. L'injection de 7,5 ppm de chlore gazeux dans la charge ou alimentation d'un réacteur équilibré provoque des effets très semblables à ceux relatés à l'exemple 16 à propos de l'injection de 7,5 ppm d'HCl gazeux. Le réacteur se réchauffe à vitesse rapide, ne peut pas être stabilisé et se colmate avant de pouvoir parvenir à un état constant. Etant donné qu'un essai avec injection de chlore seulement n'a pas pu être réalisé, on a mis en oeuvre un test avec injection simultanée de chlore et de TEAL pour confirmer que le TEAL était un agent tampon efficace contre les effets nuisibles du chlore sur la polymérisation du caoutchouc de butyle. Au cours de cet essai, le réacteur fut normalement équilibré et, ensuite, on a commencé l'injection simultanée de chlore et de TEAL pour établir un nouvel état constant. Les points d'injection étaient les mêmes que ceux décrits à l'exemple 16. Le débit d'alimentation ou de charge dans le réacteur était de 6542 kg/h d'une charge contenant 33,5 % d'isobutylène et 0,87 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. L'analyse de l'alimentation ou charge a montré qu'elle était contaminée d'environ 8,2 ppm de méthanol. On a injecté du chlore à raison de 0,049 kg/h =



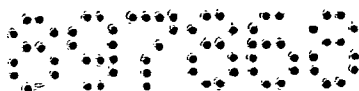
0,7 mole/h = 7,6 ppm par rapport à la charge et on a injecté du TEAL à raison de 0,74 kg/h = 6,5 moles/h = 113 ppm par rapport à la charge. Le rapport molaire TEAL/ Cl_2 était de 9,28. Les données provenant des parties à état constant de cet essai sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés- Injection simultanée de chlore et de TEAL

	<u>Avant essai</u>	<u>Chlore et TEAL simultanément</u>
Viscosité Mooney	51	53
Indice du réacteur	9,1	9,5
Isobutylène non entré en réaction, %	5,6	5,6
Conversion de l'isobutylène, %	87,1	87,4
Débit de l' AlCl_3 , kg/h	1,39	0,91
moles/h	10,46	6,8
Efficienc de l' AlCl_3 , p/p	1367	2106
Vitesse de réchauffement, °C/h	0,1	0,2

Ces données montrent que le TEAL constitue un agent tampon efficace pour empêcher les effets désastreux du chlore sur la polymérisation du caoutchouc de butyle. L'introduction simultanée de chlore et de TEAL a engendré une amélioration modérée de la viscosité Mooney, de l'indice du réacteur et de l'efficienc du catalyseur et n'eut que peu d'effet sur la vitesse de réchauffement. Une certaine partie de l'amélioration modérée était due au fait que le TEAL a contrecarré les effets négatifs des faibles quantités de méthanol également présentes dans la charge ou alimentation.

En l'absence de TEAL, l'injection d'une quantité similaire de chlore aurait provoqué un réchauffement rapide du réacteur et un colmatage de ce dernier et aurait fortement réduit la viscosité Mooney et l'indice du réacteur, tout comme elle aurait fortement augmenté l'efficienc du catalyseur.



Exemple 18

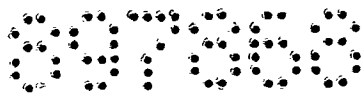
Le chlorure de butyle tertiaire constitue un autre activateur très puissant lors de la mise en oeuvre de la polymérisation du caoutchouc de butyle. Ses effets nuisibles sont semblables à ceux de l'HCl et du chlore mais ne sont pas aussi prononcés, si bien qu'il est possible de mettre en oeuvre un test séquentiel et d'obtenir plusieurs états constants dans le même réacteur en service. On a pratiqué une série de tests à grande échelle, semblables à ceux décrits dans les exemples 12-18, pour confirmer l'efficacité du DIBAL-H comme agent tampon contre les effets nuisibles du chlorure de t-butyle dans un réacteur de polymérisation du caoutchouc de butyle. Dans cette série d'essais, on a injecté du chlorure de t-butyle dans un réacteur équilibré pour établir un nouvel état constant. Ensuite, on a injecté du DIBAL-H dans la charge ou alimentation froide en aval du chlorure de t-butyle et immédiatement avant d'entrer dans le réacteur pour établir un troisième état constant avec du DIBAL-H contrecarrant les effets nuisibles du chlorure de t-butyle. On a effectué des ajustements du débit du catalyseur après chaque changement afin de maintenir la conversion aussi constante que possible. Le débit d'alimentation ou de charge dans le réacteur pour cette série d'essais était de 6542 kg/h d'une charge ou alimentation contenant 33 % d'isobutylène et 0,86 % d'isoprène en poids dans le chlorure de méthyle. On a injecté du chlorure de butyle tertiaire à raison de 0,046 kg/h = 0,5 mole/h = 7 ppm par rapport à la charge. On a injecté le DIBAL-H à raison de 0,32 kg/h = 2,24 moles/h = 48 ppm par rapport à l'alimentation ou charge. Le rapport molaire DIBAL-H/chlorure de t-butyle était de 4,48. Les données provenant des diverses parties à état constant de l'essai sont rassemblées ci-dessous :

Résultats résumés- Série avec chlorure de t-butyle suivi de DIBAL-H

	Avant essai	+ t-BuCl	+ T-BuCl & DIBAL-H
Viscosité Mooney	59	49	62
Indice du réacteur	10,5	8,7	10,3
Isobutylène non entré en réaction, %	5,6	5,6	6,0
Conversion de l'isobutylène, %	87,0	87,6	85,8
Débit de l' AlCl_3 , kg/h	1,23	0,375	1,43
moles/h	9,22	2,8	10,7
Efficienc e de l' AlCl_3 , p/p	1520	5045	1295

Ces données montrent que l'introduction de chlorure de butyle tertiaire dans le réacteur équilibré réduit de manière importante la viscosité Mooney et l'indice du réacteur et provoque une élévation plus que triplée de l'efficienc e du catalyseur. L'introduction du DIBAL-H annihile complètement tous les effets nuisibles du chlorure de t-butyle. La viscosité Mooney et l'indice du réacteur sont restaurés à leurs niveaux antérieurs à l'essai et l'effet d'activation du catalyseur est plus que complètement supprimé.

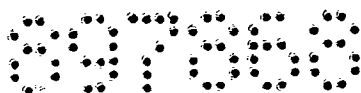
Ces données montrent que le DIBAL-H constitue un agent tampon très efficace contre les effets préjudiciables du chlorure de t-butyle dans un réacteur de polymérisation du caoutchouc de butyle. Une élévation du niveau du chlorure de t-butyle de la charge ou alimentation pour la fabrication du caoutchouc de butyle entraînerait la formation d'un produit ne répondant plus aux spécifications imposées et affecterait de manière très importante les performances d'un réacteur non tamponné, tandis que la même élévation de la proportion de chlorure de t-butyle dans la charge n'a pratiquement pas d'effet dans un réacteur protégé par



des agents tampons efficaces comme le DIBAL-H ou le TEAL. L'aptitude de ces agents à tamponner le réacteur contre les graves conséquences de l'inclusion de puissants activateurs dans la charge ou alimentation représente un grand bénéfice économique.

Exemple 19

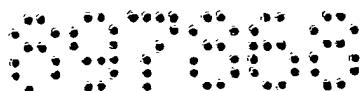
A titre de confirmation supplémentaire encore de l'efficacité du TEAL comme agent tampon pour protéger des réacteurs de caoutchouc de butyle en fonctionnement contre les conséquences nuisibles de variations des proportions de traces de poisons et d'activateurs dans les courants d'alimentation ou de charge, on a procédé à un troisième type d'essai à grande échelle en plus de ceux déjà décrits. Lors du fonctionnement normal de réacteurs à caoutchouc de butyle à grande échelle, les composants de la charge (chlorure de méthyle, isobutylène, isoprène et isobutylène dimère) sont continuellement dosés aux rapports et débits souhaités, dans un réservoir à mélange d'alimentation ou de charge où ils sont mélangés et malaxés pour préparer le mélange d'alimentation ou de charge qui est ensuite introduit par doses mesurées dans des réacteurs séparés qui peuvent être en fonctionnement. Un moyen commode de démontrer l'efficacité d'un agent tampon contre un poison ou un activateur consiste à mettre deux réacteurs en production, alimentés à partir du même réservoir à mélange d'alimentation ou de charge, seulement l'un des réacteurs étant protégé par l'injection de l'agent tampon dans son courant d'alimentation ou de charge. Ensuite, on injecte une quantité de poison ou d'activateur dans le réservoir à mélange d'alimentation ou de charge, si bien que l'alimentation ou charge empoisonnée est introduite dans les deux réacteurs. La différence de réponse entre le réacteur protégé contenant l'agent tampon et le réacteur normal peut ensuite être exploitée pour évaluer l'efficacité de l'agent tampon contre



ce poison. Ce type d'essai a été entrepris avec de l'acide propionique comme activateur et du TEAL comme agent tampon.

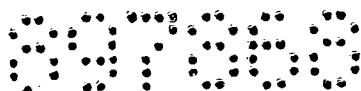
Ceci n'est pas un test à état constant comme dans les exemples qui précèdent, mais un essai qui mesure la réponse passagère des réacteurs à une fluctuation du taux en poison de la charge ou alimentation. Au cours de cet essai avec de l'acide propionique, on a introduit une quantité d'acide propionique dans le mélange de charge ou d'alimentation pour obtenir 24,2 ppm en poids d'acide propionique dans la charge ou alimentation au départ de l'essai. Cette proportion diminua ensuite exponentiellement dans le réservoir à mélange d'alimentation ou de charge, étant donné que l'on a continuellement ajouté une charge plus propre. Des calculs par ordinateur ont évalué la vitesse de l'altération et ont montré que le taux d'acide propionique avait chuté jusqu'à 1 ppm environ 107 minutes après l'amorce de l'essai. Le taux d'acide propionique dans les réacteurs amorcés à 0, s'éleva pendant la période où la charge ou alimentation empoisonnée y fut introduite et s'altéra ensuite lentement, de nouveau, lorsque l'acide propionique fut balayé du système. Des calculs par ordinateur ont montré que le taux maximal d'acide propionique dans les réacteurs atteignit 7,4 ppm environ 39 minutes après l'amorce de l'essai et avait chuté jusqu'à 1 ppm après 170 minutes. Les conditions du réacteur changèrent continuellement au cours de cette période, mais il n'y eut pas de changements de la vitesse du catalyseur. On a laissé les réacteurs répondre naturellement au changement du taux d'acide propionique. L'acide propionique est un activateur relativement puissant pour la polymérisation du caoutchouc de butyle, mais plus faible que l'HCl, le chlorure de t-butyle ou le chlore anhydre gazeux décrits dans les exemples précédents.

Le débit d'alimentation ou de charge des deux réac-



teurs au cours de cet essai fut de 7870 kg/h d'une charge contenant 33,1 % d'isobutylène et 0,87 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle. Le TEAL fut injecté dans le réacteur protégé à raison de 0,724 kg/h = 6,35 moles/h = 92 ppm par rapport à la charge ou alimentation. L'introduction de la pointe d'acide propionique dans le mélange d'alimentation ou de charge n'eut pas d'effets notables sur le réacteur dans lequel on avait injecté du TEAL à titre d'agent tampon. Ce réacteur protégé continua de produire du caoutchouc de butyle répondant aux spécifications imposées, sans réchauffement soudain, ni changement du taux d'isobutylène non entré en réaction. D'autre part, le réacteur témoin ne contenant pas d'agent tampon souffrit d'un important dérèglement dû à la présence de la charge ou alimentation contaminée d'acide propionique. La température du réacteur s'éleva de 2,5°C, le taux de l'isobutylène non entré en réaction tomba d'une valeur de 2,5 % et la viscosité Mooney du caoutchouc de butyle en cours de production chuta de 15 points. Ce réacteur produisit un caoutchouc hors des spécifications qui lui étaient imposées pendant plus de 4 heures avant de finalement récupérer du dérèglement. Il se manifesta par conséquent une très importante différence entre la réponse du réacteur protégé et celle du réacteur témoin vis-à-vis de l'addition d'acide propionique à la charge. Le TEAL agit efficacement comme agent tampon pour empêcher le réacteur dans lequel il était injecté d'être affecté d'une quelconque manière par l'inclusion de l'activateur dans la charge ou alimentation, tandis que le réacteur témoin fut fortement dérégulé et produisit une importante quantité de caoutchouc inacceptable. Le bénéfice économique de l'utilisation de l'agent tampon est montré de toute évidence par cet essai.

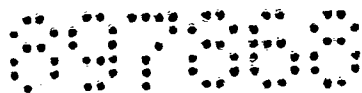
Il est manifeste que le TEAL constitue un agent tampon très efficace contre les effets nuisibles de l'acide



propionique sur la polymérisation du caoutchouc de butyle. Bien que ceci fut un test artificiel, en ce sens que de l'acide propionique fut injecté à dessein dans la charge, il simule cependant étroitement une situation de dérèglement réelle provoquée par des poisons ou des activateurs présents dans la charge ou alimentation. Ces matières pénètrent normalement dans la charge ou alimentation lorsqu'il se produit un certain dérèglement du système de recyclage (c'est-à-dire les séchoirs ou tours de fractionnement) ou lorsqu'un lot de matières premières contaminées (c'est-à-dire monomères ou diluants) se manifeste dans la charge. Le poison ou l'activateur est par conséquent naturellement introduit d'une manière sensiblement identique à celle simulée au cours du présent essai. Le très excellent effet de stabilisation du TEAL apparaît aisément et est extrêmement intéressant.

Exemple 20

On a effectué un autre essai similaire à celui décrit à l'exemple 19 pour comparer la réponse passagère d'un réacteur tamponné et d'un réacteur témoin à une inclusion d'alcool isopropylique dans la charge ou alimentation. L'alcool isopropylique est un activateur relativement puissant dans la charge ou alimentation du caoutchouc de butyle. Au cours de cet essai, on a introduit une importante quantité d'alcool dans le réservoir à mélange d'alimentation ou de charge pour déterminer la réponse des réacteurs à une importante inclusion d'activateur. On a injecté suffisamment d'alcool isopropylique en une fois dans le réservoir à mélange d'alimentation ou de charge pour élever le niveau d'alcool à 120 ppm et on a laissé ce niveau diminuer de manière exponentielle au fur et à mesure de l'addition continue de charge ou alimentation fraîche et on a introduit la charge ou alimentation contaminée dans les réacteurs. Des calculs sur ordinateur ont montré que le niveau

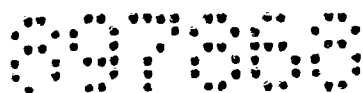


d'alcool dans le réservoir à mélange de charge ou d'alimentation diminua jusqu'à 1 ppm après 124 minutes. La proportion d'isopropanol dans les réacteurs s'éleva lentement de 0 à 31,7 ppm en 33 minutes et retomba ensuite lentement jusqu'à 1 ppm après 218 minutes. Comme dans le cas de l'essai de l'exemple 19, l'intention était de laisser le réacteur protégé par du TEAL et le réacteur témoin répondre normalement à l'inclusion de la charge ou alimentation contaminée par l'alcool, mais la charge contaminée par l'alcool eut un tel effet important sur le réacteur témoin qu'il fut nécessaire d'interrompre l'écoulement du catalyseur dans ce réacteur et d'interrompre son fonctionnement ; le réacteur protégé par le TEAL ne fut pas notablement affecté.

Au cours de cet essai, on a injecté du TEAL dans la charge du réacteur tamponné, à raison de 0,724 kg/h = 6,35 moles/h = 92 ppm par rapport à la charge. Le rapport d'alimentation des deux réacteurs en production était de 7870 kg/h d'une charge contenant 33,1 % d'isobutylène et 0,87 % d'isoprène en poids dans du chlorure de méthyle.

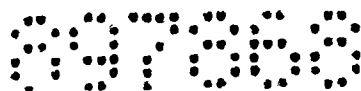
Il ne se produisit pas de changement notable dans le réacteur tamponné qui était protégé par l'injection de TEAL dans sa charge ou alimentation. La température s'éleva de quelques dixièmes de degré mais ceci est à peine plus que les fluctuations normales qui s'obtiennent lors d'expériences en réacteur ; et il ne se produisit pas de changement du taux d'isobutylène non entré en réaction, ni de la viscosité Mooney du caoutchouc produit. Le TEAL était de toute évidence un tampon efficace.

D'autre part, le témoin, à savoir le réacteur non protégé, fut gravement dérégulé par la charge ou alimentation contaminée par l'isopropanol au point de devoir être sorti de production et nettoyé. La température du réacteur commença à s'élever rapidement environ 8 à 10 minutes après



l'introduction de l'isopropanol dans le mélange d'alimentation ou de charge et cette température continua à s'élever rapidement. Après 20 minutes, on arrêta l'écoulement de catalyseur dans ce réacteur en vue d'en empêcher la surchauffe, mais la température continua sa progression. En l'espace de 25 minutes, la température du réacteur était de pratiquement 5°C supérieure à celle du départ et continua de monter. La suspension était si chaude à ce moment que le réacteur commença à se colmater et qu'on dut en interrompre le fonctionnement pour le soumettre à un cycle de lavage destiné à le nettoyer. La concentration en isobutylène non entré en réaction dans le réacteur avait chuté d'une valeur supérieure à 3 % et la viscosité Mooney du polymère produit avait également commencé à tomber. Il est clair que la charge ou alimentation contaminée à l'isopropanol avait fortement affecté ce réacteur normal ,provoquant l'arrêt prématuré de l'essai en cours.

Ces données montrent l'efficacité du TEAL comme agent tampon pour protéger un réacteur de caoutchouc de butyle en fonctionnement contre un dérèglement provoqué par des variations des taux de poisons et d'activateurs présents dans les courants d'alimentation ou de charge du réacteur. Un réacteur tamponné au TEAL est susceptible de continuer la production de caoutchouc de butyle acceptable pendant des périodes de fluctuation de qualité de l'alimentation ou charge , qui amèneraient un réacteur non protégé normal à produire un caoutchouc inacceptable ou à être dérégulé au point de subir un rapide encrassement et une agglomération de particules de suspension forçant l'arrêt du réacteur et la mise en oeuvre d'un cycle de nettoyage. Les importants avantages économiques qui proviennent de cette aptitude à maintenir des réacteurs en fonctionnement stable en dépit de variations de la qualité de l'alimentation ou charge , sont évidents.



REVENDEICATIONS

1.- Procédé de polymérisation catalysée par des acides de Lewis pour la préparation d'homopolymères d'iso-oléfines en C_4 à C_7 , ou de copolymères d'une iso-oléfine en C_4 à C_7 et d'un diène conjugué en C_4 à C_{14} , dans un diluant inerte, caractérisé en ce que l'on introduit dans la zone de la réaction de polymérisation jusqu'à environ 1,0 à environ 1,25 mole d'un agent tampon ou complexant par mole de catalyseur du type acide de Lewis, en une quantité au moins efficace pour protéger ledit caoutchouc produit contre une régression du poids moléculaire, due à la présence de poisons ou d'activateurs de polymérisation, l'agent tampon ou complexant étant (1) un trialkyl inférieur aluminium, le groupe alkyle étant un radical méthyle ou éthyle, ou (2) un hydrure de dialkyl inférieur aluminium, le groupe alkyle de l'hydrure étant un radical alkyle en C_1 à C_4 .

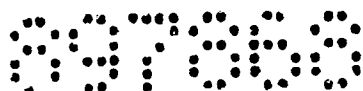
2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon ou complexant est le triéthyl aluminium.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon ou complexant est le triméthyl aluminium.

4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon ou complexant est l'hydrure de diisobutyl aluminium.

5.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'agent tampon ou complexant atteint jusqu'à environ 1,0 mole de cet agent par mole du catalyseur en question.

6.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'agent tampon ou complexant représente au moins un excès molaire par rapport à la quantité des poisons de polymérisation présents dans le mélange réactionnel de polymérisation.



7.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'homopolymère est le polyisobutylène et le copolymère est le caoutchouc de butyle isobutylène-isoprène.

8.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est le chlorure d'aluminium.

9.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le diluant inerte est choisi dans le groupe formé par le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chlorure de vinyle, le chlorure d'éthyle, le propane, le butane, les pentanes ou les hexanes.

10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le diluant inerte est le chlorure de méthyle.

11.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le caoutchouc de butyle possède un poids moléculaire moyen, par viscosité, de 250.000 à 600.000, le diluant est le chlorure de méthyle, le catalyseur est le chlorure d'aluminium et l'agent tampon ou complexant est choisi dans le groupe formé par le triéthyl aluminium, le triméthyl aluminium ou l'hydrure de diisobutyl aluminium.

12.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon ou complexant est introduit dans ladite zone de la réaction de polymérisation en introduisant ledit agent dans le courant d'alimentation ou de charge en monomère entrant, froid, immédiatement avant l'introduction de ce courant d'alimentation ou de charge dans ladite zone de réaction de polymérisation.

13.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit agent tampon ou complexant est introduit dans ladite zone de polymérisation avant le moment d'introduction des monomères et du catalyseur.

14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que ledit agent tampon ou complexant est également introduit dans le courant d'alimentation ou de charge en monomère entrant, froid, en un point immédiatement avant

997888

l'introduction dudit courant d'alimentation ou de charge dans ladite zone de réaction de polymérisation.

15.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit agent tampon ou complexant est en contact avec l'isobutylène monomère ou l'iso-oléfine et le diène conjugué avant la polymérisation, pendant une période de temps inférieure à environ 60 secondes.

16.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'homopolymère d'iso-oléfine est le polyisobutylène.

17.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le copolymère est un caoutchouc de butyle à base d'isobutylène-isoprène.

BRUXELLES, le 29 SEP. 1983

P. Pon *Exxon Research
and Engineering
Company*

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN

(Signature)