

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 81 24627

⑤④ Procédé de préparation de cire de polyéthylène solide oxydée et cire ainsi obtenue.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 8/06, 10/02 // D 06 M 15/26; D 21 D 3/00;
G 03 C 1/87.

②② Date de dépôt..... 31 décembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : URSS, 4 janvier 1981, n° 3231335.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 9-7-1982.

⑦① Déposant : ZERNOV Vitaly Sergeevich, TITKOVA Galina Andreevna, ASHIKHMINA Ljudmila
Konstantinovna, IVANOVA Galina Leonidovna, BRASHNINA Serafima Ivanovna, ANA-
NICH Vladimir Vasilievich et MISHIEV Ilyasaf Israilovich, résidant en URSS.

⑦② Invention de : Vitaly Sergeevich Zernov, Galina Andreevna Titkova, Ljudmila Konstantinovna
Ashikhmina, Galina Leonidovna Ivanova, Serafima Ivanovna Brashnina, Vladimir Vasilie-
vich Ananich et Ilyasaf Israilovich Mishiev.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne l'industrie chimique et a notamment pour objet un procédé de préparation de cire polyéthylénique solide oxydée, proche, de par ses propriétés, des cires naturelles. Cette cire trouve
5 actuellement une large application dans l'industrie textile en tant que composant d'apprêts de haute qualité pour tissus, dans la production de produits de vernissage, dans l'industrie des pâtes et papiers en tant que constituant de compositions pour le collage du papier, dans
10 la fabrication de supports pour papiers photographiques, etc.

On connaît un procédé de préparation de cire solide oxydée par oxydation en phase liquide, par des gaz contenant de l'oxygène, d'une composition renfermant de
15 la cérésine à température de goutte de 80 à 90°C et une cire de polyéthylène non oxydée à masse moléculaire de 2000 à 4000 et à 3,5 à 5 liaisons doubles insaturées par 1000 atomes de carbone, le rapport en masse de la cire à la cérésine étant de 1:1 à 1:0,25. On effectue l'oxydation
20 de la composition à l'état de mousse, à la température de 130°C, et on utilise à titre de catalyseur du naphatéate de manganèse. On obtient une cire solide oxydée à indice d'acide non supérieur à 30 mg de KOH par g de cire, à haute dureté à la pénétration $(3 \text{ à } 4) \cdot 10^{-1}$ mm (cf. certificat d'auteur URSS N° 569591, cl.C 11 B11/00, 1977).
25

Les produits de vernissage préparés à base de cette cire permettent d'obtenir un film protecteur à bon éclat et résistant à la pollution.

Toutefois, le procédé indiqué présente les
30 inconvénients suivants :

1. Longue durée du processus (8 à 10 heures), ce qui correspond à une vitesse d'accroissement de l'indice d'acide de 2 à 3 mg de KOH par g de cire et par heure.
2. On obtient par ce procédé un produit à bas indice
35 d'acide (non supérieur à 30 mg de KOH par g de cire) et à haute viscosité (plus de 600 cP), ce qui limite le

domaine d'application de ce produit, en particulier en ne permettant pas de l'utiliser dans les compositions pour le collage de papier et dans la production de supports pour papiers photographiques.

- 5 3. La cire obtenue par ce procédé a une couleur sombre et une forte odeur désagréable empêchant son utilisation dans les compositions d'apprêt.

On connaît aussi un procédé de préparation de cire polyéthylénique solide oxydée, décrit dans le brevet japonais N° 26557/77, cl. 26(3) F 118, 1977. Selon ce
10 procédé, on utilise à titre de matière première une cire de polyéthylène non oxydée à masse moléculaire de 480 à 1500 et contenant au moins une liaison double insaturée par 1000 atomes de carbone. La cire initiale est oxydée
15 par l'air, l'oxygène ou l'ozone à une température de 150-200°C en présence d'un catalyseur tel que l'acide borique introduit à raison de 3 à 20 % en masse de la cire de
départ (ce qui constitue une proportion de 0,3 à 2,0 % en masse, calculée par rapport au bore). La réaction
20 terminée, on neutralise la cire oxydée par des composés organiques de la série de l'isocyanate.

Le produit fini présente un indice d'acide de 10 à 30 mg de KOH par g de cire, une haute dureté à la pénétration (jusqu'à 1.10^{-1} mm), une couleur allant du
25 clair au jaune-clair, et une faible odeur.

Ce produit fini peut être utilisé pour un apprêt de haute qualité pour tissus textiles et dans la production de produits de vernissage.

Ce procédé connu présente les inconvénients
30 suivants :

1. Longue durée du processus (5 à 7 heures).
2. On obtient par ce procédé un produit à bas indice d'acide (10 à 30 mg de KOH par g de cire), ce qui ne permet pas de l'utiliser dans les compositions pour le
35 collage de papier et dans la production de supports pour papiers photographiques.

La présente invention se propose de supprimer les inconvénients précités.

On s'est donc proposé, dans le procédé de préparation de cire solide de polyéthylène oxydée, consistant en une oxydation en phase liquide d'une cire non oxydée de polyéthylène, de choisir, pour le déroulement du processus, des conditions permettant de réduire la durée du processus et d'obtenir un produit fini à large gamme d'indices d'acide, ce qui, à son tour, permettrait d'utiliser ce produit tant dans l'industrie textile, en chimie appliquée, que dans l'industrie des pâtes et papiers en tant que constituant de compositions pour le collage de papier et dans la fabrication de supports pour papiers photographiques.

Ce problème est résolu grâce à un procédé de préparation de cire solide oxydée de polyéthylène par oxydation en phase liquide d'une cire non oxydée de polyéthylène à masse moléculaire de 700 à 1500 et à 6-12 liaisons doubles non saturées par 1000 atomes de carbone, avec introduction d'un catalyseur, à savoir l'acide borique, à une température de 140 à 160°C, caractérisé, suivant l'invention, en ce qu'on introduit l'acide borique à raison de 0,3 - 1,2 % en masse par rapport à la cire non oxydée de polyéthylène et on introduit en outre un cocatalyseur, notamment un sel organique de métal à valence variable : stéarate, oléate ou naphténate de manganèse, de fer, de cobalt, de plomb, de molybdène ou de bismuth, dans un rapport en masse du sel organique à l'acide borique de 1:5 à 1:100, respectivement.

Le procédé proposé permet de réduire la durée de l'oxydation de plus de 3 fois par comparaison avec celle du procédé décrit dans le brevet japonais N° 26557/77 et d'obtenir une cire solide oxydée de polyéthylène à large gamme d'indices d'acide, de 15 à 70 mg de KOH par g de cire (dans le brevet japonais, l'indice d'acide ne dépasse pas 30 mg de KOH par g de cire).

Ces avantages sont dus au fait que, dans le procédé suivant l'invention, la vitesse des échanges calorifique et de masse est élevée, étant donné que la viscosité de la cire au cours de l'oxydation en présence des catalyseurs utilisés augmente relativement lentement. De plus l'introduction en qualité de cocatalyseur d'un sel organique de métal à valence variable permet d'accélérer fortement le processus d'oxydation. L'utilisation des catalyseurs indiqués (acide borique et sel organique de métal à valence variable) permet d'éliminer la formation de produits résinifiés ainsi que de produits bas-moléculaires, ce qui favorise l'obtention d'un produit à haute dureté, de couleur claire et à faible odeur.

Tout ce qui vient d'être dit permet d'utiliser la cire solide oxydée de polyéthylène, obtenue par le procédé proposé, dans diverses branches de l'industrie. Ainsi, une cire oxydée de polyéthylène, à indice d'acide de 15 à 30 mg de KOH par g de cire et d'une dureté à la pénétration $(5-15) \cdot 10^{-1}$ mm peut être utilisée pour un apprêt de haute qualité pour tissus, une cire à indice d'acide de 20 à 30 mg de KOH par g de cire et d'une dureté à la pénétration de $(1-5) \cdot 10^{-1}$ mm, pour la préparation de produits de vernissage, une cire à indice d'acide de 25 à 70 mg de KOH par g de cire, dans les compositions pour le collage de papier, une cire à indice d'acide de 50 à 70 mg de KOH par g de cire et d'une dureté à la pénétration de $(1,5-10) \cdot 10^{-1}$ mm, dans la production de supports de papiers photographiques.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails et avantages de celle-ci apparaîtront mieux à la lumière de la description explicative qui va suivre d'un mode de réalisation donné uniquement à titre d'exemple non limitatif.

Dans une colonne munie d'un fond poreux et d'un dispositif pour le maintien d'une température déterminée on verse une quantité déterminée de cire non oxydée de polyéthylène en fusion. D'en bas, à travers le fond poreux

de la colonne, on admet en continu un débit déterminé de gaz oxydant, en qualité duquel on peut utiliser de l'air, de l'ozone ou de l'oxygène. Le régime ou état de mousse une fois établi, on introduit dans la colonne le catalyseur (l'acide borique) et un cocatalyseur (un sel organique de métal à valence variable). A titre de cocatalyseur on peut utiliser le sel d'un acide aliphatique monobasique quelconque à nombre d'atomes de carbone de 7 à 40 et d'un métal à valence variable du groupe IV B, V B, VI A, VII A ou VIII A de la Classification périodique des éléments. On préfère utiliser, dans le procédé proposé, des sels de stéarate, d'oléate et de naphténate de manganèse, de fer, de cobalt, de plomb, de molybdène ou de bismuth, ces composés étant ceux qui peuvent être obtenus le plus facilement.

Le procédé peut être mis en oeuvre non seulement dans les colonnes du type à barbotage, mais également dans les autoclaves munis d'un dispositif d'agitation, avec admission et évacuation continues du gaz oxydant.

On prélève périodiquement des échantillons de cire pour contrôler l'oxydation en phase liquide et pour analyser l'indice d'acide, l'indice de saponification et la dureté à la pénétration.

Le processus d'oxydation étant achevé, on évacue la matière fondue de la colonne (ou de l'autoclave), on refroidit et on envoie à l'emballage.

Plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs de réalisation de l'invention sont décrits ci-après.

Exemple 1.

On fait fondre 100 g de cire non oxydée de polyéthylène à masse moléculaire de 1000 et à 8 liaisons doubles non saturées par 1000 atomes de carbone et on charge la matière fondue obtenue dans une colonne munie d'un fond poreux pour la distribution des gaz et d'un chauffage électrique. On maintient la température

d'oxydation dans la colonne égale à 150°C, et le débit d'air, à 0,06 m/sec. Le régime de mousse une fois établi (c'est-à-dire 3 à 5 minutes après l'introduction de la cire dans la colonne), on admet 0,8 g d'un mélange
5 de stéarate de manganèse et d'acide borique (rapport en masse du stéarate de manganèse à l'acide borique : 1:7). Le processus dure une heure.

On décharge de la colonne le produit obtenu et on l'analyse. Résultats de l'analyse : indice d'acide de
10 la cire solide oxydée de polyéthylène : 21,4 mg de KOH par g de cire ; indice de saponification : 40,5 mg de KOH par g de cire ; dureté à la pénétration (100 g, 5 sec., 25°C : 4.10^{-1} mm. Le produit a une couleur claire et une faible odeur.

15 Exemples 2 à 20.

On procède comme dans l'exemple 1, en variant la masse moléculaire et le nombre de liaisons doubles insaturées de la cire de départ, la quantité d'acide borique, le genre de cocatalyseur et son rapport à l'acide borique,
20 ainsi que la température d'oxydation, le débit de l'air pour l'oxydation et la dureté de l'oxydation. Les conditions concrètes et les résultats des essais sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Exemples 21 à 30 (de contrôle).

25 On procède comme dans l'exemple 1, mais dans des conditions où l'un des paramètres du procédé ne se trouve pas dans les limites préconisées par l'invention). Les données des exemples 21 à 30 sont résumées dans le tableau ci-dessous.

30. Exemple 31 (de contrôle).

On procède comme dans l'exemple 1, mais à titre de catalyseur on utilise seulement l'acide borique. Les conditions concrètes et les résultats de l'essai sont présentés dans le tableau ci dessous.

TABLEAU, 1ère partie.

N° d'exemple	Masse mol. de la cire initiale	Nombre de liaisons doubles les non saturées par 1000 atomes de carbone.	Quantité d'acide borique (par rapport à la cire initiale, % en masse)	Genre de sel organique	Rapport en masse du sel à l'acide borique	T-re d'oxydation, °C
1	2	3	4	5	6	7
2	800	8	0,3	stéarate de mangane	1:10	150
3	800	8	1,2	"	1:10	150
4	800	8	0,9	"	1:100	150
5	800	8	0,9	"	1:5	150
6	700	12	0,9	"	1:8	150
7	1500	6	0,9	"	1:8	150
8	800	8	0,9	"	1:8	140
9	800	8	0,9	"	1:8	160
10	800	8	0,9	"	1:8	150
11	800	8	0,9	"	1:8	150
12	800	8	0,9	"	1:8	150

TABLEAU, 1ère partie (suite)

1	2	3	4	5	6	7
13	800	8	0,9	stéarate de manganèse	1:8	150
14	1500	6	0,9	"	1:8	150
15	800	8	0,9	naphénate de manganèse	1:8	150
16	800	8	0,9	stéarate de fer	1:8	150
17	800	8	0,9	stéarate de cobalt	1:8	150
18	800	8	0,9	oléate de plomb	1:8	150
19	800	8	0,9	stéarate de molybdène	1:8	150
20	800	8	0,9	stéarate de bismuth	1:8	150
21c	800	8	0,1	stéarate de manganèse	1:10	150
22c	800	8	2,5	"	1:10	150
23c	800	8	0,8	"	1:500	150
24c	800	8	0,9	"	1:1	150

TABLEAU, 1ère partie (suite)

1	2	3	4	5	6	7
25c	2000	4	0,9	stéarate de manganèse	1:8	150
26c	500	13	0,9	stéarate de manganèse	1:8	150
27c	800	8	0,9	-"-	1:8	130
28c	800	8	0,9	-"-	1:8	170
29c	800	8	0,9	-"-	1:8	150
30c	800	8	0,9	-"-	1:8	150
31c	800	8	0,9	-	-	160

TABLEAU, 2ème partie

Débit d'air, m/sec	Temps d'oxy- dation, h	Indice d'acide de la cire oxydée <u>mg KOH</u> g. de cire	Indice de saponifica- tion de la cire oxydée <u>mg KOH</u> g. de cire	Dureté à la pénétra- tion (100 g, 5 sec., 25°C), mm.10	Viscosité de la cire oxydée à 140°C, cPo	Couleur de la cire oxydée
<u>8</u>	9	10	11	12	13	14
0,06	1	19,0	43,3	8	26	blanche
0,06	1	23,0	50,8	8	30	"-
0,06	1	15,0	32,2	12	22	"-
0,06	1	24,5	53,3	7	33	"-
0,06	1	24,0	53,4	10	22	"-
0,06	1	21,1	44,4	3	79	"-
0,06	1	17,0	38,8	12	25	claire
0,06	1	25,5	58,8	6	38	"-
0,015	1	18,0	42,2	9	28	"-
0,1	1	19,0	43,3	9	30	"-
0,06	2	38,2	88,0	6	52	jaune-clair

TABLEAU, 2ème partie (suite)

8	9	10	11	12	13	14
0,06	4	70,0	168,0	4	82	jaune-clair clair
0,06	2	33,2	70,1	1,5	101	-"-
0,06	1	22,2	48,1	8	31	-"-
0,06	1	21,8	47,7	8	30,5	-"-
0,06	1	23,3	49,0	8	32,2	-"-
0,06	1	21,2	51,1	8	32	-"-
0,06	1	22,1	48,6	8	31	-"-
0,06	1	21,2	49,4	9	32	-"-
0,06	1	10,0	19,8	22	18	-"-
0,06	1	7,0	30,0	15	33	jaune-clair
0,06	1	7,0	15,0	25	13	clair
0,06	1	-	-	-	-	-

TABLEAU, 2ème partie (suite)

8	9	10	11	12	13	14
0,06	1	6,0	13,0	1,5	250	claire
0,06	1	28,0	56,0	61	10	jaune-clair
0,06	1	12,0	28,0	35	31	claire
0,06	1	30,0	65,5	9	40	sombre
0,005	1	3,0	7,0	31	13	claire
0,2	1	5,0	12,0	28	13	-"-
0,06	1	5,0	16,0	27	13	-"-

Comme il ressort du tableau ci-dessus, le procédé suivant l'invention permet d'obtenir un produit fini à large gamme d'indices d'acide, notamment de 15 à 70 mg de KOH par g de cire, en un court intervalle de temps (d'une à quatre heures).

Une masse moléculaire de 700 à 1500 est optimale pour la cire de départ. L'utilisation d'une cire de départ non oxydée à masse moléculaire de plus de 1500 (exemple 25) entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation, car l'emploi des cires visqueuses est liée à une vitesse réduite des processus d'échange de masse. L'emploi d'une cire de départ non oxydée à masse moléculaire inférieure à 700 (exemple 26) conduit à l'obtention d'un produit ayant une basse dureté à la pénétration. Dans les limites de la gamme de masses moléculaires choisie de la cire de départ non oxydée (700-1500), le produit le plus solide se forme en cas d'utilisation d'une cire de départ à masse moléculaire plus grande (exemples 7, 14).

Le nombre de liaisons double insaturées dans la cire est déterminé par la masse moléculaire de la cire non oxydée. Le nombre de liaisons doubles insaturées pour la cire à masse moléculaire de 700 est égal à 12 par 1000 atomes de carbone (exemple 6), pour la cire à masse moléculaire de 1500 il est de 6 par 1000 atomes de carbone (exemple 14). En cas d'utilisation d'une cire à masse moléculaire au-delà de 700-1500, le nombre de liaisons doubles insaturées dépasse automatiquement les limites préconisées (exemples 25, 26).

Une diminution de la quantité de catalyseur (acide borique) jusqu'à une valeur inférieure à 0,3 % en masse par rapport à la cire de départ (exemple 21) conduit à une augmentation de la durée du processus (l'accroissement de l'indice d'acide en une heure constitue seulement 10 mg de KOH par g de cire), de même que l'augmentation de la quantité d'acide borique jusqu'à une valeur supérieure à 1,2 % en masse (exemple 22, l'accroissement de l'indice

d'acide en une heure constitue 7 mg de KOH par g de cire).

L'utilisation d'acide borique en plus grandes quantités, par rapport au cocatalyseur (sel organique), que celles prévues dans le procédé proposé entraîne un ralentissement du processus d'oxydation (exemple 23).
5 L'utilisation d'acide borique en moins grandes quantités, par rapport au sel organique, que celles prévues dans le procédé conforme à l'invention entraîne une interruption du processus à cause de la formation de ponts et de la
10 résinification du produit (exemple 24).

La réalisation du processus d'oxydation à des températures inférieures à 140°C (exemple 27) entraîne une diminution de la vitesse du processus, et des températures supérieures à 160°C (exemple 28) conduisent à une
15 altération de la couleur du produit (le produit a une couleur sombre).

Il est recommandé de maintenir le débit d'air pour l'oxydation dans des limites de 0,015-0,1 m/sec., la diminution ou l'augmentation du débit d'air en-dessous
20 ou au-dessus, respectivement, de ces limites entraîne une réduction de la vitesse du processus (exemples 29, 30).

L'utilisation, à titre de catalyseur, seulement d'acide borique (exemple 31) provoque une forte diminution de la vitesse du processus.

25 Ainsi, le procédé suivant l'invention permet de réduire sensiblement la durée du processus d'oxydation (1 à 4 heures), d'obtenir une cire à large gamme d'indices d'acide (15 à 70 mg de KOH par g de cire), à haute dureté à la pénétration $(1,5 \text{ à } 12) \cdot 10^{-1}$ mm, de couleur claire et
30 à odeur relativement faible.

Un tel produit peut trouver une large application dans l'industrie textile pour l'apprêtage de haute qualité des tissus, en chimie appliquée, notamment dans la production de produits de vernissage, dans l'industrie des pâtes et
35. papiers à titre de composant de base des compositions pour le collage de papier, et dans la fabrication de supports pour papiers photographiques.

R E V E N D I C A T I O N S
=====

1. Procédé de préparation de cire solide oxydée de polyéthylène par oxydation en phase liquide d'une cire non oxydée de polyéthylène à masse moléculaire de 700 à 1500 et à nombre de liaisons doubles non saturées de 6 à 5 12 par 1000 atomes de carbone, avec introduction d'un catalyseur, à savoir, d'acide borique, à une température de 140 à 160°C, caractérisé en ce qu'on introduit l'acide borique à raison de 0,3 à 1,2 % en masse relativement à la cire non oxydée de polyéthylène, et qu'on introduit 10 en outre un cocatalyseur, à savoir, un sel organique d'un métal à valence variable, tel que, notamment, le stéarate, l'oléate ou le naphtéate de manganèse, de fer, de cobalt, de plomb, de molybdène ou de bismuth, dans un rapport en masse du sel organique à l'acide borique de 1:5 à 1:100, 15, respectivement.

2. Cire solide oxydée de polyéthylène, caractérisée en ce qu'elle est obtenue conformément au procédé suivant la revendication 1.