

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 728 810

②① N° d'enregistrement national : **94 15852**

⑤① Int Cl⁶ : B 05 D 7/24, 3/10, 3/04, 7/22, B 32 B 15/08, C 08 F 2/34, 4/642, 10/00, C 08 J 5/12, C 09 D 123/06, 123/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.12.94.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : BRUN CLAUDE.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.07.96 Bulletin 96/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ PROCÉDE D'ELABORATION D'UN REVETEMENT DE POLYOLEFINE ET SUBSTRAT MUNI DUDIT REVETEMENT.

⑤⑦ Le procédé selon l'invention consiste à mettre en contact le substrat à revêtir avec une solution d'un catalyseur de polymérisation des oléfines, puis à polymériser en phase gazeuse au moins une oléfine en présence dudit substrat.

FR 2 728 810 - A1



**PROCEDE D'ELABORATION D'UN REVÊTEMENT
DE POLYOLEFINE ET SUBSTRAT
MUNI DUDIT REVÊTEMENT**

5

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'un revêtement de polyoléfine sur un substrat.

On peut réaliser un revêtement par projection de polyoléfine en poudre sur un substrat chauffé à une température supérieure à la température de fusion de la polyoléfine. Une variante de ce procédé consiste à plonger un substrat chauffé dans un lit fluidisé de poudre de polyoléfine. Ce type de procédé est difficile à mettre en oeuvre lorsque les substrats à revêtir sont de grande dimension ou lorsque l'on souhaite revêtir seulement une partie du substrat. De plus, lorsque c'est la paroi interne d'un réacteur chimique que l'on souhaite revêtir, l'accès par l'opérateur ou l'intervention de l'opérateur pourront ne pas être possible. Par ailleurs ce type de procédé mène à des revêtements peu adhérents, notamment parcequ'ils sont très épais, et d'épaisseur peu uniforme.

Il a maintenant été trouvé un procédé d'élaboration d'un revêtement de polyoléfine sur un substrat permettant de résoudre les problèmes ci-dessus mentionnés des techniques antérieures.

Le procédé selon l'invention mène à des revêtements très adhérents au substrat sans qu'il ne soit nécessaire d'utiliser un adhésif ou liant entre le revêtement et le substrat. Les revêtements sont d'épaisseur uniforme même pour des substrats de grande dimension.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté au recouvrement des parois internes et des éléments internes de corps creux comme des cuves, des réacteurs chimiques ou des tuyaux.

On peut souhaiter recouvrir les parois internes ainsi que l'agitateur et éventuellement les contrepales de réacteurs chimiques ou la parois interne de tuyaux lorsque l'on veut protéger ces parois, par exemple, de la corrosion.

Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant pour revêtir des pièces destinées à entrer en contact avec des particules, en particulier des particules contenant un polymère ou un copolymère, et plus particulièrement lorsque ce polymère ou copolymère est issu d'au moins une oléfine comme monomère.

On constate en effet qu'en l'absence de revêtement adapté, de telles pièces peuvent se recouvrir d'aggrégats de ces particules suite à des phénomènes d'accumulation de charges électrostatiques. Le revêtement obtenu par le procédé selon l'invention et appliqué au moins à l'endroit où risque de se former ces aggrégats,

permet de réduire, voire d'inhiber complètement ces phénomènes qui risquent de nuire au fonctionnement optimal des installations dont lesdites pièces font partie.

Une telle pièce peut être un tuyau à l'intérieur duquel on fait circuler une poudre à l'aide d'un gaz. Dans ce cas, on pourra appliquer le procédé selon l'invention à la surface interne du tuyau.

Une telle pièce peut être une cuve ou un réacteur destiné à contenir un lit fluidisé ou agité de poudres. Le réacteur peut être un réacteur de polymérisation, par exemple de polyoléfines, en phase gazeuse ou en phase liquide. Dans ce cas, on pourra appliquer le procédé selon l'invention à la paroi interne de la cuve ou du réacteur et à leurs accessoires internes tels que par exemple leurs éventuels agitateurs et/ou contre-pales.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par les étapes suivantes :

- a) mise en contact du substrat avec une solution d'un catalyseur de polymérisation des oléfines, puis
- b) séparation du substrat de ladite solution, puis
- c) polymérisation en phase gazeuse d'au moins une oléfine en présence dudit substrat.

Préalablement à la mise en contact de l'étape a), la surface du substrat à revêtir est de préférence débarrassée de toute impureté organique et/ou minérale et en particulier de toute humidité. Le substrat peut être nettoyé par un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, les hydrocarbures alicycliques comme le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques comme le toluène, puis séché sous un courant d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon, par exemple à la pression atmosphérique entre 50 et 90°C.

La mise en contact peut être réalisée de différentes manières en fonction de la géométrie du substrat à revêtir. Cette mise en contact peut être réalisée par trempage dans la solution du catalyseur de polymérisation. Cette mise en contact peut également être réalisée par projection de la solution du catalyseur sur le substrat.

On peut réaliser la mise en contact en projetant la solution sous forme de gouttelettes sur le substrat, ces gouttelettes étant formées par l'intermédiaire d'une buse à laquelle la solution de catalyseur est amenée sous pression (aérosol ou spray).

Il n'est pas exclu de pouvoir réaliser la mise en contact par évaporation de la solution de catalyseur puis condensation de cette solution sur la pièce à revêtir, du moment que les tensions de vapeur des différents constituants de la solution de catalyseur le permettent sans que cette opération ne se traduise par une néfaste modification de la composition de la solution de catalyseur.

Dans le cas où l'on se propose de revêtir les parois internes de cuves ou de réacteurs ainsi que leurs accessoires internes, cette mise en contact peut être réalisée par

remplissage de la cuve ou du réacteur par la solution de catalyseur ou par un mélange d'une charge solide et de la solution de catalyseur. Pour le cas où ce mélange constitue une suspension, c'est-à-dire que tout l'espace entre les différents éléments constituant la charge est rempli de solution de catalyseur, la présence de cette charge solide permet
5 de réduire la quantité de solution de catalyseur nécessaire à la mise en contact.

Il n'y a pas de limite inférieure à la quantité de charge solide, du moment que le mélange charge solide / solution de catalyseur liquide contient suffisamment de liquide pour réaliser la mise en contact.

Lorsque la quantité de charge solide est tellement forte que le mélange charge
10 solide / solution de catalyseur n'est plus une suspension, il est préférable d'ajuster le rapport masse de solution de catalyseur / masse de charge solide dans le mélange de façon à ce que la porosité de la charge soit remplie, c'est-à-dire saturée, par la solution de catalyseur. On peut notamment observer que le point de saturation de la charge solide est atteint lorsque le mélange charge solide / solution de catalyseur coule
15 nettement plus difficilement.

La charge solide consiste généralement en un ensemble de particules et/ou de granulés dont le Dp50 peut par exemple être compris entre 50 et 3000 μm . Par Dp50 on désigne le diamètre en dessous duquel se trouve 50% en poids des particules et/ou granulés constituant la charge. De préférence, cette charge solide ne contient pas de
20 particule de diamètre inférieure à 100 μm .

Lorsque la quantité de charge solide est tellement forte que le mélange charge solide/solution de catalyseur n'est plus une suspension, il est préférable que la charge solide présent un Dp50 allant de 500 à 2000 μm .

Lorsque la quantité de charge solide est tellement forte que le mélange charge
25 solide/solution de catalyseur n'est plus une suspension, il est préférable que la charge solide présente une morphologie sphéroïdale à bonne coulabilité.

Pour 100 grammes de charge solide, on peut employer 15 à 100 ml de solution de catalyseur de façon à réaliser un mélange pour la mise en contact.

La charge solide peut être constituée de toute matière inerte vis-à-vis d'une
30 part de la solution de catalyseur que l'on se propose d'utiliser et vis-à-vis d'autre part du substrat à revêtir. Cette charge solide peut être en polyoléfine comme en polyéthylène ou polypropylène, ou en copolymère d'alpha-oléfines.

Pour le cas où l'on souhaite revêtir les parois internes d'une cuve ou d'un réacteur ainsi que ses éventuels accessoires internes, et que l'on a introduit dans la
35 cuve ou le réacteur une solution de catalyseur avec ou sans charge, on peut améliorer la mise en contact entre la paroi interne et la solution de catalyseur en agitant l'intérieur de la cuve ou du réacteur. Cette agitation est en particulier indispensable lorsqu'on a introduit dans la cuve ou le réacteur un mélange de solution de catalyseur

et de charge, et que ce mélange ne constitue pas une suspension au sens donné ci-dessus. Bien entendu, l'agitation devra être suffisamment douce pour ne pas provoquer l'attrition de la charge ni même de la paroi interne de la cuve ou du réacteur.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut utiliser comme
5 solution de catalyseur une solution comprenant :

I) Un catalyseur constitué d'un système catalytique comprenant

Ia) Un dérivé d'un métal de transition M, et

Ib) un cocatalyseur capable d'activer le métal de transition, et

II) un solvant.

10 Le dérivé d'un métal de transition, le cocatalyseur et le solvant doivent être choisis de façon à ce qu'ils forment une solution lorsqu'ils sont mélangés en vue de former la solution du composé du métal de transition dans la concentration souhaitée en composé du métal de transition et en cocatalyseur.

Comme dérivé d'un métal de transition M, on peut utiliser un composé de
15 formule ML_x dans laquelle M représente un métal de transition, L représente un ligand coordonné au métal de transition, x représente un nombre égal à la valence du métal de transition. Dans le composé de formule ML_x , le métal de transition M a autant de ligands L, lesquels peuvent être identiques ou différents, que sa valence. De préférence, au moins un ligand L est un groupement au squelette de type
20 cycloalcadiényle, c'est-à-dire soit le groupement cycloalcadiényle lui-même, soit un groupement cycloalcadiényle substitué, par exemple par un groupement hydrocarboné. Lorsque le composé de formule ML_x contient au moins deux groupements au squelette de type cycloalcadiényle, au moins deux de ces groupements peuvent être liés entre eux par un radical bivalent.

25 Au moins un ligand L peut être choisi parmi les groupements de formule -O-, -S-, -NR³- ou -PR³- dont une des valences libres est liée à l'atome de métal de transition M et l'autre valence libre est liée à un radical bivalent, lui-même lié à un ligand L au squelette cycloalcadiényle, dans lesquelles R³ représente l'hydrogène ou un groupement choisi parmi les groupements silyl, alkyl ou aryl, ces deux derniers
30 groupements étant éventuellement halogénés.

Au moins un ligand L peut être choisi parmi les groupements de formule -OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂ ou -PR⁴₂ dont la valence libre est liée à un radical bivalent, lui-même lié à un ligand L au squelette cycloalcadiényle, dans lesquelles R⁴ représente l'hydrogène ou un groupement choisi parmi les groupements silyl, alkyl ou aryl ces
35 deux derniers groupements étant éventuellement halogénés.

Chaque radical bivalent peut être un radical alkylène comme le radical méthylène (-CH₂-), le radical éthylène (-CH₂CH₂-) ou triméthylène (-CH₂CH₂CH₂-), ce radical alkylène pouvant également être substitué, par exemple par au moins un

groupement hydrocarboné, comme le radical isopropylidène. Ce radical bivalent peut être un groupement silylène ($-\text{SiH}_2-$) éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupement hydrocarboné comme c'est le cas pour le radical diméthylsilylène ou diphenylsilylène.

5 De préférence, les ligands L au squelette cycloalcadiényle présentent un squelette cyclopentadiényle, c'est-à-dire sont des groupements cyclopentadiényles ou sont des groupements cyclopentadiényles substitués comme par exemple le groupement fluorényle ou le groupement indényle.

10 Les ligands L différents de ceux précédemment cités peuvent être des groupements hydrocarbonés comportant de 1 à 12 atomes de carbone, des halogènes, ou l'hydrogène. Comme groupement hydrocarboné, on peut citer les groupements alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, ce qui inclut les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, tolyle, benzyle. Comme halogène, on peut citer le fluor, le brome, l'iode, le chlore.

15 Plusieurs composés de formule ML_x peuvent être présents au sein de la solution de catalyseur.

Parmi les composés de formule ML_x , ceux pour lesquels M représente le zirconium, le titane ou le hafnium sont préférés.

20 A titre d'exemple, le composé de formule ML_x peut être choisi parmi les composés suivants :

bis(cyclopentadiényl)dichlorozirconium,

éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)dichlorozirconium,

éthylènebis(indényl)dichlorozirconium,

isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)dichlorozirconium,

25 diméthylsilyl(3-tert-butyl-cyclopentadiényl, fluorényl)dichlorozirconium,

bis(cyclopentadiényl)diméthylzirconium,

éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)diméthylzirconium,

éthylènebis(indényl)diméthylzirconium,

isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)diméthylzirconium,

30 diméthylsilyl(3-tert-butyl-cyclopentadiényl, fluorényl)diméthylzirconium,

diméthylsilyl(tétraméthylcyclopentadiényl, tert-butyl-amino)dichlorozirconium,

ce dernier composé ayant pour formule $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{ZrCl}_2$,

diméthylsilyl(tétraméthylcyclopentadiényl, tert-butyl-amino)diméthyltitane, ce

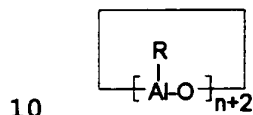
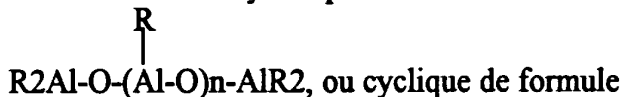
composé ayant pour formule $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$,

35 dichlorure de diméthylsilanediylbisindényl zirconium.

Le dérivé d'un métal de transition peut également être choisi parmi les composés de formule $\text{Ti}(\text{OR})_{4-x}\text{Cl}_x$ dans laquelle R représente un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone et x représente un nombre entier allant de 0 à 3.

Généralement, le dérivé d'un métal de transition est présent dans la solution de catalyseur à raison de 1 millimole de métal de transition par litre de solution jusqu'à la saturation du solvant choisi, et en particulier à raison de 5 à 50 millimoles de métal de transition par litre de solution.

5 Le cocatalyseur peut être un aluminoxane linéaire, de formule



R représentant un radical alkyl comprenant de un à six atomes de carbone, et n représentant un nombre entier allant de 2 à 40, de préférence de 10 à 20. L'aluminoxane peut comporter des groupements R de nature différente. De préférence, 15 les groupements R représentent tous des groupements méthyl.

On peut également choisir le cocatalyseur d'un composé de formule $\text{Ti}(\text{OR})_{4-x}\text{Cl}_x$, parmi les dérivés organiques de l'aluminium et en particulier les composés de formule $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Al}$ dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 pouvant être identiques ou différents, représentent chacun, soit un atome d'halogène comme le chlore ou le 20 brome, soit un groupe alkyl contenant de 1 à 20 atomes de carbone, l'un au moins de R^1 , R^2 ou R^3 représentant un groupe alkyl. A titre d'exemple de composé adapté, on peut citer le dichlorure ou dibromure d'éthylaluminium, le dichlorure ou dibromure d'isobutylaluminium, le chlorure ou bromure de diéthylaluminium, le chlorure ou bromure de di-n-propylaluminium, le chlorure ou bromure de diisobutylaluminium. De 25 préférence aux composés précités, on utilise un trialkylaluminium tel que le tri-n-hexylaluminium, le triisobutylaluminium, le triméthylaluminium, ou le triéthylaluminium.

Généralement, lorsque le cocatalyseur contient des atomes d'aluminium, le cocatalyseur est présent dans la solution de catalyseur en quantité telle que le rapport 30 atomique Al/M aille de $5 \cdot 10^4$ à 1. De préférence, lorsque le dérivé d'un métal de transition est un composé de formule ML_x , le rapport Al/M va de $5 \cdot 10^4$ à 10. De préférence, lorsque le dérivé d'un métal de transition est un composé de formule $\text{Ti}(\text{OR})_{4-x}\text{Cl}_x$, le rapport Al/M va de 200 à 1.

Tout solvant, inerte vis-à-vis du substrat à revêtir, vis-à-vis du catalyseur et 35 vis-à-vis de l'éventuelle charge, solubilisant comme ci-avant mentionné le catalyseur, peut convenir.

Le solvant de la solution de catalyseur peut être choisi parmi les solvants non protiques, et de préférence non polaires. Le solvant de ladite solution peut être choisi

parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires ou ramifiés et contenant de 5 à 20 atomes de carbone comme le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, ou les hydrocarbures alicycliques éventuellement substitués et contenant de 6 à 20 atomes de carbone comme le cyclohexane, ou de préférence les hydrocarbures aromatiques éventuellement substitués contenant de 6 à 20 atomes de carbone comme le toluène, le benzène, le xylène, l'éthylbenzène. Le toluène est le solvant préféré.

La mise en contact du substrat avec la solution de catalyseur ayant été effectuée, on sépare le substrat du milieu utilisé pour la mise en contact. Dans le cas où, dans l'optique de revêtir les parois internes d'une cuve ou d'un réacteur, on aurait, pour cette mise en contact, rempli la cuve ou le réacteur par la solution de catalyseur ou par un mélange charge solide/solution de catalyseur, ceci signifie simplement que l'on vide la cuve ou le réacteur. Dans le cas où la mise en contact aurait été effectuée par trempage du substrat dans la solution de catalyseur, la séparation du substrat d'avec le milieu utilisé pour la mise en contact est simplement réalisée en sortant le substrat de la solution de catalyseur.

Dans tous les cas, pour cette séparation du substrat d'avec le milieu utilisé pour la mise en contact, il n'est pas nécessaire d'aller au delà de l'élimination de l'excédent de liquide pouvant ruisseler à la surface du substrat.

Après séparation du substrat d'avec la solution de catalyseur, on procède à une polymérisation en phase gazeuse d'au moins une oléfine en présence dudit substrat. Le terme polymérisation recouvre, dans le cadre de la présente demande, les réactions de copolymérisation. Pour cette polymérisation, le substrat peut être placé dans un réacteur de polymérisation des oléfines en phase gazeuse. Si ce sont les parois internes d'une cuve ou d'un réacteur chimique que l'on se propose de revêtir, la polymérisation peut être réalisée à l'intérieur de cette cuve ou de ce réacteur par introduction à l'intérieur de ce réacteur des monomères gazeux à polymériser.

Les conditions de mise en oeuvre de la polymérisation en phase gazeuse, notamment température, pression, injection de l'oléfine ou des oléfines, contrôle de la température et de la pression de polymérisation, sont analogues à celles proposées dans l'art antérieur pour la polymérisation en phase gazeuse des oléfines. On opère généralement à une température inférieure au point de fusion T_f du polymère ou prépolymère à synthétiser, et plus particulièrement comprise entre $+20^{\circ}\text{C}$ et $(T_f - 5)^{\circ}\text{C}$, et sous une pression telle que l'oléfine ou les oléfines soient essentiellement en phase vapeur.

On peut faire intervenir dans le milieu de polymérisation un agent de transfert de chaîne, de manière à contrôler l'indice de fusion du polymère ou copolymère à produire. L'agent de transfert de chaînes préféré est l'hydrogène, que l'on utilise en

quantité pouvant aller jusqu'à 90%, et se situant de préférence entre 0,1 et 60% en mole de l'ensemble oléfines et hydrogène amené au réacteur.

Les oléfines pouvant être utilisées pour la polymérisation, sont par exemple les oléfines comportant de deux à vingt atomes de carbone et en particulier les alpha-oléfin-
5 nes de ce groupe. Comme oléfine, on peut citer l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-hexène, le 3-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, ou leurs mélanges. Le terme polymérisation dont il est fait usage dans la présente demande recouvre donc des réactions de copolymérisation, et le terme polymère recouvre des copolymères.

10 Parmi les mélanges d'alpha-oléfine, on préfère un mélange d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine contenant de trois à six atomes de carbone, le pourcentage d'éthylène dans le mélange étant généralement supérieur à 90% en poids.

Au moins un donneur d'électrons peut être ajouté au milieu de polymérisation. Ce donneur d'électron peut être par exemple choisi parmi les bases de lewis, les esters
15 et polyesters d'acides oxygénés, les éthers et polyéthers, les amines, les composés du silicium tels que les silanes et les alkylakoxysilanes de formule $\text{SiR}^1\text{R}^2(\text{OR})_2$, $\text{SiR}^1(\text{OR})_3$ ou $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3(\text{OR})$, dans lesquelles R, R^1 , R^2 , R^3 pouvant être identiques ou différents, sont des groupements hydrocarbonés contenant de 1 à 12 atomes de carbone, ainsi que parmi les composés du phosphore tels que les phosphates et les
20 phosphonates, les préférés étant les esters ou polyesters alkylés d'acide aromatique, les mono ou diéthers d'alkyle, les alkoxysilanes et les alkylalkoxysilanes.

Suivant la nature du catalyseur utilisé, et en particulier de sa sensibilité à l'humidité, il convient de protéger de l'air ambiant le substrat dès son nettoyage de surface et la solution de catalyseur, par exemple en effectuant toutes les étapes du
25 procédé selon l'invention sous une atmosphère inerte, comme par exemple une atmosphère d'azote ou d'argon. Ces précautions sont en particulier à prendre dans le cas des catalyseurs de formule ML_x ou $\text{Ti}(\text{OR})_{4-x}\text{Cl}_x$ précédemment mentionnés. Ainsi, pour ces catalyseurs, l'enceinte dans laquelle doit être réalisée la mise en contact contient de préférence moins de 10, et de manière encore préférée moins de 1 ppm
30 d'eau.

Des revêtements sur tous types de substrat peuvent être réalisés grâce au procédé selon l'invention. Il est préférable que le substrat soit bien mouillable par la solution de catalyseur que l'on se propose d'utiliser pour la mise en contact. Ceci peut en particulier se vérifier par des tests de routine à la portée de l'homme du métier. Pour
35 ce faire, il suffit de poser une goutte de la solution de catalyseur en surface du substrat que l'on se propose de revêtir et de mesurer l'angle que forme la tangente à la goutte au point de contact goutte/substrat d'une part avec le substrat d'autre part. Il est préférable que la goutte tende à s'étaler sur le substrat à revêtir.

Le procédé selon l'invention peut en particulier être mis en oeuvre pour revêtir les métaux comme le cuivre et ses alliages, l'aluminium et ses alliages, la fonte, les aciers au carbone, les aciers inoxydables comme les aciers au nickel et/ou au chrome, lesdits aciers pouvant contenir du molybdène, le nickel et ses alliages comme les alliages dits Inconel, le chrome et ses alliages. Comme acier, on peut en particulier citer les aciers 304, 316, 316L.

L'épaisseur du revêtement obtenu par le procédé selon l'invention peut varier en des proportions pratiquement infinies. En effet, un revêtement très fin, par exemple d'épaisseur inférieure à 10 μm pourra être obtenu par contrôle de la quantité de monomère à polymériser lors de l'étape c). Un revêtement de forte épaisseur, par exemple d'épaisseur supérieure à 50 μm pourra être obtenu en répétant plusieurs fois successivement le procédé selon l'invention. Généralement, le procédé selon l'invention appliqué une seule fois, permet, si l'on ne limite pas volontairement la quantité de monomère introduit à l'étape c), de réaliser un revêtement d'épaisseur inférieure à 50 μm et plus généralement comprise entre 10 et 50 μm .

Dans les exemples qui suivent, on décrit en particulier l'influence d'un revêtement de polyéthylène ou de polypropylène sur la tendance d'une poudre de polyéthylène ou de polypropylène à s'accrocher à la paroi et à l'agitateur d'un réacteur chimique agité. Pour mieux comparer les résultats, ceux-ci sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2:

tableau 1: agitation d'une poudre de polyéthylène (PE) de haute densité dans un réacteur sans revêtement (exemple 5), avec un revêtement de polyéthylène (exemple 1), ou avec un revêtement de polypropylène (exemple 4).

tableau 2: agitation d'une poudre de polypropylène (PP) dans un réacteur sans revêtement (exemple 6), avec un revêtement de polyéthylène (exemple 2), ou avec un revêtement de polypropylène (exemple 3).

La distribution granulométrique des poudres utilisées dans les exemples est représenté par le paramètre SPAN qui est égal au rapport $(Dp90 - Dp10)/Dp50$ dans lequel Dp90, Dp10 et Dp50 représentent le diamètre en dessous duquel se trouvent respectivement 90%, 10% et 50% en poids des particules. Ces diamètres ont été déterminés par tamisage.

EXEMPLE 1

On se propose de revêtir de polyéthylène la paroi interne et l'agitateur d'un réacteur sphérique de polymérisation. Ce réacteur a une capacité interne de 8,2 litres et est en acier 316L. Ce réacteur est équipé d'une régulation de température et d'un système d'agitation. Le réacteur utilisé est décrit en détail dans le brevet US 4,467,080. Dans ce réacteur, on introduit 100 grammes de poudre de polyéthylène haute densité

(PEHD) ayant un Dp50 de 710 μm et un SPAN de 0,9. On introduit ensuite la solution de catalyseur préparé préalablement comme suit :

on met dans un tube de Schlenk purgé à l'azote :

- 20 ml de toluène
- 5 - 20 ml d'une solution de méthyllaluminoxane (MAO) dans le toluène à 30% en poids de MAO,
- 200 mg de ZrCp_2Cl_2 , Cp représentant un groupe cyclopentadiényle.

On agite le réacteur à 400 révolutions par minute, deux heures à 90°C. On suture ensuite par une vanne de fond la poudre, on referme le réacteur, et l'on applique 10 8 bars de pression partielle d'éthylène. On observe que la pression baisse de 2 bars en 1 heure et se stabilise. On décomprime le réacteur, on le purge à l'azote et on ouvre le réacteur. On constate que la paroi interne et l'agitateur du réacteur sont recouverts sur leurs surfaces utiles, c'est-à-dire les surfaces ayant été en contact avec la solution de catalyseur, par un revêtement continu de polyéthylène de haute densité.

15 La qualité du revêtement est testée de la façon suivante : on charge le réacteur ainsi revêtu par 500 grammes de poudre de polyéthylène de haute densité de Dp50 de 710 μm et de SPAN de 0,9 et on agite le réacteur à 400 tours par minute pendant 7 heures. On ne constate aucune altération du revêtement.

20 Par ailleurs, l'adhésion du film à la paroi est telle que le film ne se laisse pas arracher par simple tirage.

On peut isoler une partie du revêtement par grattage, ce qui permet de déterminer par pesée que celui-ci présente une épaisseur moyenne de 30 μm .

La masse moléculaire moyenne en poids M_w du polyéthylène constituant le revêtement est de 90200 grammes par mole.

25 Dans ce qui suit, l'influence du revêtement de polyéthylène sur l'accrochage aux parois d'une poudre de polyéthylène telle que habituellement fabriquée dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse, est décrite.

On charge le réacteur revêtu avec 300 grammes de polyéthylène de haute densité de Dp50 de 700 μm et de SPAN de 0,7, on porte la température du réacteur à 30 90°C, et l'on ajuste la pression d'azote à 6 bars absolus. On agite l'intérieur du réacteur à 400 révolutions par minutes pendant une heure. On décomprime le réacteur et l'on ouvre la vanne de fond. On récupère ainsi 282 g de poudre. On ouvre ensuite le réacteur et l'on récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 18 g de poudre.

35 **EXEMPLE 2**

On procède comme pour l'exemple 1, sauf que l'on test l'influence du revêtement de polyéthylène sur l'accrochage aux parois d'une poudre de polypropylène isotactique ayant un Dp50 de 540 μm et un SPAN de 1,12 à 70°C.

On récupère par la vanne de fond 287 g de poudre. On récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 13 g de poudre.

EXEMPLE 3

5 On se propose de revêtir de polypropylène la paroi interne et l'agitateur d'un réacteur sphérique de polymérisation. Ce réacteur a une capacité interne de 8,2 litres et est en acier 316L. Ce réacteur est équipé d'une régulation de température et d'un système d'agitation. Le réacteur utilisé est décrit en détail dans le brevet US 4,467,080. On applique à l'intérieur du réacteur le traitement de recouvrement dont la description
10 suit.

Dans ce réacteur, on introduit 200 grammes de poudre de polyéthylène haute densité (PEHD) ayant un Dp50 de 1900 μm et un SPAN de 0,6. On introduit ensuite la solution de catalyseur préparé préalablement comme suit :

on met dans un tube de Schlenk purgé à l'azote :

- 15 - 40 ml de toluène
- 40 ml d'une solution de méthyllaluminoxane (MAO) dans le toluène à 30% en poids de MAO,
- 600 mg de rac-dichlorure de diméthylsilanediylbisindényl zirconium.

On agite le réacteur à 400 révolutions par minute, deux heures à 70°C. On
20 soutire ensuite par une vanne de fond la poudre, on referme le réacteur, et l'on applique une pression partielle de propylène que l'on maintient à 5 bars par un appoint continu de propylène pendant deux heures. On décomprime le réacteur, on le purge à l'azote et l'on répète le traitement de recouvrement.

On ouvre le réacteur. On constate que la paroi interne et l'agitateur du réacteur
25 sont recouverts sur leurs surfaces utiles, c'est-à-dire les surfaces ayant été en contact avec la solution de catalyseur, par un revêtement continu de polypropylène.

La qualité mécanique du revêtement est testée de la façon suivante : on charge le réacteur ainsi revêtu par 500 grammes de poudre de polyéthylène de haute densité de Dp50 de 710 μm et de SPAN de 0,9 et on agite le réacteur à 400 tours par minute
30 pendant 7 heures. On ne constate aucune altération du revêtement.

Par ailleurs, l'adhésion du film à la paroi est telle que le film ne se laisse pas arracher par simple tirage.

On peut isoler une partie du revêtement par grattage, ce qui permet de l'analyser. On peut déterminer par pesée que celui-ci présente une épaisseur moyenne
35 de 25 μm . Il présente un indice d'isotacticité de 85%, mesuré par RMN, et une masse moléculaire moyenne en poids de 40000 grammes par mole.

Dans ce qui suit, l'influence du revêtement de polypropylène sur l'accrochage aux parois d'une poudre de polypropylène telle que habituellement fabriquée dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse, est décrite.

On charge le réacteur revêtu avec 300 grammes de polypropylène isotactique de Dp50 de 540 μm et de SPAN de 1,12, on porte la température du réacteur à 70°C, et l'on ajuste la pression d'azote à 6 bars absolus. On agite l'intérieur du réacteur à 400 révolutions par minutes pendant une heure. On décomprime le réacteur et l'on ouvre la vanne de fond. On récupère ainsi 290 g de poudre. On ouvre ensuite le réacteur et l'on récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 10 g de poudre.

10

EXEMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 3, sauf que l'on test l'influence du revêtement de polypropylène sur l'accrochage aux parois d'une poudre de polyéthylène haute densité ayant un Dp50 de 700 μm et un SPAN de 0,7 à 90°C.

On récupère par la vanne de fond 253 g de poudre. On récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 47 g de poudre.

15

EXEMPLE 5 (comparatif)

Dans ce qui suit, on procède comme pour l'exemple 1 sauf qu'aucun revêtement de polyéthylène sur la paroi interne du réacteur et sur l'agitateur n'a été réalisé.

20

On récupère par la vanne de fond 229 g de poudre. On récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 71 g de poudre.

EXEMPLE 6 (comparatif)

25

Dans ce qui suit, on procède comme pour l'exemple 3 sauf qu'aucun revêtement de polypropylène sur la paroi interne du réacteur et sur l'agitateur n'a été réalisé.

On récupère par la vanne de fond 192 g de poudre. On récupère par essuyage des parois et de l'agitateur, 108 g de poudre.

30

EXEMPLE 7

a) Fabrication d'un prépolymère :

Dans un réacteur sphérique en acier de 2,5 litres équipé d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit après une purge à l'azote:

35

-0,5 litre d'hexane

-2 millimoles de trihexylaluminium (THA)

-3,5 grammes d'une composante catalytique solide sphéroïdale sur support de chlorure de magnésium contenant 8,4% en poids de titane et 1,8% en poids d'aluminium.

5 On porte le mélange à 65°C sous agitation et l'on introduit 42 g d'éthylène en 1 heure et 40 minutes. On introduit ensuite 2 millimoles de THA, 1,5 bars d'hydrogène, puis 98 g d'éthylène en 2 heures 20 minutes.

On purge le réacteur à l'azote et l'on évapore le solvant par entraînement à l'azote à 75°C. On obtient ainsi une poudre sèche. On refroidit cette poudre à 20°C et l'on ajoute sous agitation 37,5 millimoles de THA.

10 On récupère 145 g d'une poudre de prépolymère présentant une bonne coulabilité et que l'on conserve sous azote.

b) Polymérisation en présence d'un prépolymère :

Dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1 revêtu de polyéthylène comme dans l'exemple 1, on introduit après purge à l'azote et à 90°C.

15 - 50 grammes de poudre de charge provenant d'un essai de polymérisation identique à celui présentement décrit, puis

- 5,75 bars de pression partielle d'hydrogène, puis

- 8 bars de pression partielle d'éthylène, puis

20 - par poussée à l'azote 1,5 grammes d'un prépolymère d'éthylène dont la fabrication a été décrite ci-dessus, la quantité d'azote étant telle que la pression totale dans le réacteur est de 20 bars absolus.

La pression totale est maintenue constante par apport d'éthylène pendant deux heures. Le réacteur est alors décomprimé et refroidit jusqu'à la température ambiante. On récupère par la vanne de fond du réacteur 213 grammes de poudre de polyéthylène
25 de Dp50 de 790 µm et de SPAN de 1,44 et il reste 12 grammes de poudre accroché à la paroi et à l'agitateur dans le réacteur.

POUDRE PE	Poids (g) de poudre PE non accrochée	Poids (g) de poudre PE accrochée
avec revêtement PE (exemple 1)	282	18
avec revêtement PP (exemple 4)	253	47
sans revêtement (exemple 5)	229	71

TABLEAU 1

POUDRE PP	Poids (g) de poudre PP non accrochée	Poids (g) de poudre PP accrochée
avec revêtement PP (exemple 3)	290	10
avec revêtement PE (exemple 2)	287	13
sans revêtement (exemple 6)	192	108

TABLEAU 2

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'un revêtement de polyoléfine sur un substrat
 5 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
 - a) mise en contact du substrat avec une solution d'un catalyseur de polymérisation des oléfines, puis
 - b) séparation du substrat de ladite solution, puis
 - c) polymérisation en phase gazeuse d'au moins une oléfine en présence
 10 dudit substrat.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution comprend
 - I. un catalyseur constitué d'un système catalytique comprenant
 15 I.a - un dérivé d'un métal de transition M, et
 I.b - un cocatalyseur capable d'activer le métal de transition M
 et
 II. un solvant

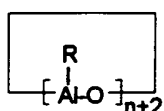
- 20 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le dérivé d'un métal de transition est un composé de formule ML_x dans laquelle M représente un métal de transition, L représente au moins un ligand coordonné au métal de transition et x représente un nombre égal à la valence du métal de transition.

- 25 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que au moins un ligand L est un groupement au squelette de type cycloalcadiényle.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le métal M est le zirconium.
 30

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le dérivé d'un métal de transition est présent dans la solution de catalyseur à raison de 1 millimole par litre de solution jusqu'à la saturation du solvant, et en particulier de 5 à 50 millimoles par litre de solution.
 35

7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le cocatalyseur est un aluminoxane linéaire de formule
 40
$$R_2Al-O-(\overset{\overset{R}{|}}{Al}-O)_n-AlR_2$$
, ou cyclique de formule



R représentant un radical alkyl comprenant de un à six atomes de carbone,
 5 et n représentant un nombre entier allant de 2 à 40, de préférence de 10 à 20.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que R représente un
 groupement méthyle.

10 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce que le
 cocatalyseur est présent dans la solution de catalyseur en quantité telle que le
 rapport atomique Al/M aille de $5 \cdot 10^3$ à 10.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9 caractérisé en ce que le
 solvant est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques éventuellement substitués
 contenant de 6 à 20 atomes de carbone.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le solvant est le
 toluène.

20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le
 substrat est en métal.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le métal est un
 25 acier.

14. Pièce comprenant un substrat et un revêtement susceptible d'être obtenu
 par le procédé de l'une des revendications 1 à 13.

30 15. Pièce comprenant un substrat et un revêtement de polyoléfine sans
 adhésif ni liant entre le substrat et le revêtement.

16. Pièce selon la revendication 14 ou 15 caractérisée en ce que le substrat
 est en métal.

35 17. Pièce selon la revendication 16 caractérisée en ce que le métal est un
 acier.

18. Pièce selon l'une des revendications 14 à 17 caractérisée en ce que le revêtement présente une épaisseur inférieure à 50 μm .

5 19. Pièce selon la revendication 18 caractérisée en ce que le revêtement présente une épaisseur comprise entre 10 et 50 μm .

20. Pièce selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisée en ce que le substrat est une cuve ou un réacteur chimique ou les accessoires internes d'un
10 réacteur chimique.

21. Pièce selon la revendication 20 caractérisée en ce que le substrat est la paroi interne d'un réacteur de polymérisation d'oléfines et le cas échéant ses accessoires internes.

15

22. Pièce selon la revendication 21 caractérisée en ce que le réacteur est un réacteur de polymérisation des oléfines en phase gazeuse.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-1 215 101 (PECHINEY) * exemple 2 *	15-17,20
X	DE-B-12 06 334 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE A.G.) * colonne 3, ligne 25 - colonne 4, ligne 8; revendications *	15,16, 18,19
X	DE-A-15 04 109 (CONTINENTAL CAN CO.) * revendications; exemples *	15,16
X	LU-A-44 179 (TEMESCAL METTALURGICAL CORP.) * exemple 2 *	15,18,19
X	FR-A-918 147 (IMPERIAL CHEMICAL CO.) * le document en entier *	15,16
X	FR-A-1 092 858 (UNION CARBIDE AND CARBON CORP.) * le document en entier *	15,16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL-6)
		B05D C08F B01J F17C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 Septembre 1995		Brothier, J-A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		