

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 19670

⑤4 Procédé de fabrication d'un téréphtalate de polyéthylène amélioré et stable.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 63/16.

⑫ Date de dépôt..... 11 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 13 mars 1978, n° 885.702.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : OWENS-ILLINOIS, INC., résidant aux EUA.

⑦2 Invention de : Saleh Abd-El-Karim Jabarin.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

La fabrication de résines de téréphtalate de polyéthylène est décrite dans le brevet américain N° 2 465 319, délivré à Whinfield et autres. Un procédé de fabrication de la résine comprend un échange d'esters entre l'éthylèneglycol en excès et le téréphtalate de diméthyle pour former le bis-2-hydroxy-téréphtalate et ses oligomères qui, à son tour, est polymérisé davantage pour former une résine de poids moléculaire élevé, généralement sous une pression faible et à une température élevée. Le terme "prépolymère" est généralement utilisé pour désigner un téréphtalate de polyéthylène de poids moléculaire faible et de viscosité intrinsèque généralement égale à 0,2 environ.

Dans la présente invention, le prépolymère de base présente de préférence une viscosité intrinsèque d'environ 0,15 à 0,25, la valeur optimale étant d'environ 0,2 bien que la gamme des viscosités intrinsèques puisse s'étendre d'environ 0,1 à 0,3. Le prépolymère précisé ci-dessus est décrit, par exemple, dans le brevet américain n° 2 933 476 dans lequel le prépolymère est introduit en continu dans un appareil de polymérisation finale afin de donner un produit fini.

Dans l'art antérieur, comme on l'a indiqué précédemment, le prépolymère est polymérisé davantage pour former un prépolymère dont la viscosité intrinsèque est comprise entre 0,7 et 1 ou plus. L'appareil utilisé pour la polymérisation en continu du téréphtalate de polyéthylène est représenté dans le brevet américain n° 2 758 915 délivré à Vodonik.

Il est important de fournir des récipients pour boissons gazeuses, constitués d'un téréphtalate de polyéthylène à faible teneur en acétaldéhyde et en d'autres produits.

C'est un objet de la présente invention de fournir un procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable, à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible et de viscosité intrinsèque généralement égale à 0,2 environ, ce procédé comprend les stades de (A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère de manière à obtenir une viscosité intrinsèque plus élevée, de l'ordre de 0,4 à 0,6 environ, à une température d'environ 270°C à 290°C et à une vitesse élevée de réaction pendant moins d'une demi-heure environ ; et (B) continuation de la polymérisation en phase solide du produit de la réaction du stade A afin d'obtenir une résine stable à faible teneur en acétaldéhyde et présentant

une viscosité intrinsèque d'au moins 0,7 environ.

La présente invention a encore pour objet de fournir un procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de viscosité intrinsèque généralement égale à 0,2 environ, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère de manière à obtenir une viscosité intrinsèque plus élevée, de l'ordre de 0,4 à 0,6 environ, à une température d'environ 270°C à 290°C et à une vitesse élevée de réaction pendant moins d'une demi-heure, environ, en formant un film de prépolymère et en chauffant ce film pour obtenir un polymère stable à faible teneur en acétaldéhyde et en d'autres produits de dégradation : et B) continuation de la polymérisation du produit du stade A afin d'obtenir une résine stable d'une viscosité intrinsèque au moins égale à 0,7 environ.

C'est encore un objet de la présente invention de fournir un procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible et de viscosité intrinsèque de l'ordre de 0,2 environ, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère de manière à passer d'une viscosité intrinsèque faible à une viscosité intrinsèque plus élevée, de l'ordre d'au moins 0,7 à une température de 270°C à 290°C et à une vitesse très élevée de réaction, en formant un film de prépolymère d'une viscosité équivalant à environ 3 000 à 9 000 poises pour une gamme de températures de 270°C à 290°C à une vitesse de cisaillement nulle, et en chauffant ce film afin d'obtenir un polymère stable.

Un autre objet de la présente invention est encore de fournir un procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible et de viscosité intrinsèque de 0,2 environ, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation du prépolymère à une température de l'ordre de 270°C à 290°C et pendant un temps supérieur à une heure mais inférieur à trois heures environ, afin d'obtenir un produit de réaction solide d'une densité intrinsèque d'environ 0,4 à 0,5; et B) continuation de la polymérisation en phase solide du produit du stade A à une température de 200°C à 240°C afin d'obtenir une résine stable à faible teneur en acétaldéhyde et

d'une viscosité intrinsèque au moins égale à 0,7 environ.

La présente invention sera bien comprise à la lecture de la description suivante faite en relation directe avec les dessins ci-joints, dans lesquels :

- 5 - la figure 1 est une vue de face, avec coupe partielle, d'un réacteur à films essuyés utilisé pour former un film liquide de prépolymère de téréphtalate de polyéthylène et chauffer le film résultant pour obtenir finalement une résine de téréphtalate de polyéthylène thermiquement stable et à faible teneur en
10 acétaldéhyde et en d'autres produits de dégradation; et
 - la figure 2 est une vue en coupe partielle suivant le plan de coupe 2-2 de la figure 1 et à plus grande échelle que la figure 1.

La présente invention fournit un procédé de fabrication d'une
15 résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible et de de viscosité intrinsèque égale à 0,1 à 0,3 environ, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère de manière à obtenir une viscosi-
20 té intrinsèque de l'ordre de 0,4 à 0,6 environ, à une température d'environ 270°C à 290°C et à une vitesse très élevée de réaction pendant sensiblement moins d'une demi-heure environ et, de préférence, entre 10 et 20 minutes; et B) continuation de la polymérisation en phase solide du produit de la réaction du stade A,
25 à une température généralement comprise entre 200°C et 240°C environ, afin d'obtenir une résine thermiquement stable, à faible teneur en acétaldéhyde et présentant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,7 environ.

La présente invention fournit également un procédé de fabri-
30 cation d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible et de viscosité intrinsèque comprise entre 0,1 environ et 0,3 environ, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère, de manière à passer d'une viscosité intrinsèque faible à une
35 viscosité intrinsèque plus élevée, d'environ 0,7 à une température d'environ 270°C à 290°C et à une vitesse élevée de réaction pendant moins d'une demi-heure, de préférence entre 20 et 25 minutes, en formant un film mince de prépolymère et en chauffant
40 ce dernier afin d'obtenir une résine de téréphtalate de polyéthylène.

lène thermiquement stable.

La présente invention fournit aussi un procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène améliorée et thermiquement stable à partir d'un prépolymère de poids moléculaire faible, constitué d'éthylène-glycol et d'acide téréphtalique, présentant une viscosité intrinsèque d'environ 0,1 à environ 0,3, ce procédé comprenant les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère, à une température d'environ 270°C à 290°C, pendant un temps compris entre plus d'une heure environ et moins de trois heures environ, afin d'obtenir un produit de réaction à l'état solide ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,4 à 0,5; et B) continuation de la polymérisation en phase solide du produit de la réaction A, à une température d'environ 200°C à 240°C afin d'obtenir une résine stable à faible teneur en acétaldéhyde et présentant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,7 environ.

Il est préférable de mettre en oeuvre le procédé décrit ci-dessus, de préparation d'une résine de téréphtalate de polyéthylène stable à faible teneur en acétaldéhyde en introduisant un prépolymère en phase liquide de téréphtalate de polyéthylène, présentant une viscosité intrinsèque de 0,2 environ, dans un réacteur 1 à films essuyés qui comporte une paroi de chambre 5 revêtue d'une surface intérieure 6. Comme on l'a indiqué ci-dessus, le film liquide 10 de prépolymère est formé et le film résultant 10 est chauffé, au fur et à mesure qu'il descend le long de la paroi 5 de la chambre, à une température d'environ 270°C à 290°C afin de continuer à polymériser le téréphtalate de polyéthylène par polycondensation et, en même temps, évaporer ou extraire le glycol pour augmenter la viscosité intrinsèque du téréphtalate de polyéthylène. Comme le montrent les dessins, le film 10 dans le réacteur est essuyé par quatre pales 15 qui partent d'une partie centrale creuse solidaire des pales, dont la section droite est carrée et qui est montée sur un arbre carré 17 entraîné par un moyen non représenté afin d'exercer une action d'essuyage sur le film en cours de polycondensation. Les pales 15 sont également espacées à la périphérie de l'arbre et elles se prolongent longitudinalement sur toute la longueur de la partie cylindrique inférieure 19 du réacteur 1. Le prépolymère est introduit par l'entrée 21 et le prépolymère polycondensé quitte le réacteur par la sortie 23. Le glycol extrait est

évacué par la sortie 24 des vapeurs, prévue à la partie supérieure 25 du réacteur. Une chambre concentrique 27 entoure la partie inférieure 19 du réacteur en vue du chauffage de la paroi 5. Le fluide de chauffage, qui est de préférence de la vapeur, est introduit par l'entrée 29 et il s'échappe par la sortie 31. Comme le montre le mieux la figure 2, une ondulation 32 est formée par le film liquide 10 devant chacune des pales 15 et elle est poussée par ces dernières, chaque pale se comportant comme une raclette qui exerce une action d'essuyage et de polycondensation.

Les procédés qui font l'objet de la présente invention fournissent un téréphtalate de polyéthylène stable qui permet de former des corps creux, parmi lesquels des récipients pour boissons gazeuses, présentant une faible teneur en acétaldéhyde ainsi qu'en d'autres produits de dégradation. En d'autres termes, lorsque le polymère est utilisé pour former des articles par moulage par injection et/ou par extrusion, les produits de dégradation tels que l'acétaldéhyde, qui résultent de la fusion, seront réduits au minimum.

Conformément à la présente invention, on a constaté que la formation d'acétaldéhyde et d'autres produits de dégradation au cours du moulage par injection et/ou de l'extrusion de la résine de téréphtalate de polyéthylène, est régie par l'histoire thermique complète de la résine, c'est-à-dire la température et le temps de polycondensation ainsi que la température et le temps de séjour utilisé dans la transformation de la résine en vue de produire des articles fabriqués.

Dans une brochure publiée par la société "Luwa Corporation" en 1976 et intitulée "Un progrès sensationnel dans la transformation à haute viscosité, accompli par la société à la pointe de la technique des films minces", la polycondensation du téréphtalate de polyéthylène est mentionnée à la figure 20 qui montre l'augmentation de la viscosité intrinsèque en fonction du temps de polycondensation du téréphtalate de polyéthylène. Cependant, il n'est pas fait mention de la nécessité de procéder à la polycondensation du prépolymère à une vitesse très élevée de réaction pour obtenir un polymère de viscosité intrinsèque comprise entre 0,4 et 0,6 environ, et de continuer ensuite à polymériser en phase solide le polymère résultant pour obtenir un polymère stable d'une viscosité intrinsèque au moins égale à 0,7 environ.

Il n'est fait aucune mention de la polymérisation en phase liquide d'un prépolymère ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,2 en vue d'obtenir, en moins d'une demi-heure, un polymère stable présentant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,7 environ.

5 En condensant rapidement le prépolymère, de préférence en formant un film mince et en le chauffant pendant 10 à 20 minutes, on freine la formation d'acétaldéhyde. En outre, la formation d'acétaldéhyde et d'autres produits de dégradation pendant la transformation du polymère, c'est-à-dire le moulage par injection ou l'extrusion, sera également réduite au minimum.

10 La polycondensation du prépolymère peut être effectuée avec une vitesse élevée de réaction à l'aide de réacteurs à films minces ou à films essuyés, tels que les représentent les brevets américains n° 3 625 273 et 3 678 983 délivrés à Luwa AG.

15 Dans le brevet américain n° 3 414 540, un évaporateur à films essuyés est utilisé pour extraire l'alcool et l'eau afin d'augmenter le durcissement d'un organopolysiloxane. Cependant, ce brevet ne mentionne pas la nécessité d'une vitesse élevée de réaction pour continuer à polymériser un prépolymère de téréphtalate de polyéthylène comme on le décrit dans la présente invention.

20 La viscosité intrinsèque généralement utilisée dans la réalisation de la présente invention est mesurée à l'aide d'une concentration d'un échantillon de 0,25 g/100 ml, mesurée dans un solvant à base de phénoltétrachloréthane 60-40 à 25°C.

25 Il y a des variables chimiques telles que la viscosité intrinsèque, le processus particulier de polymérisation en phase liquide ou en phase solide par exemple, le système catalyseur y compris l'oxyde de plomb, le glycolate d'antimoine et l'acétate d'antimoine, le système stabilisant y compris les mélanges contenant du phosphore, toutes ces variables pouvant avoir une certaine influence sur l'acétaldéhyde formé. Cependant, en suivant le processus indiqué dans la présente invention, on peut préparer des résines améliorées et thermiquement stables en formant un film et en le chauffant rapidement pendant la phase liquide de polymérisation d'un processus préféré en deux stades (polymérisation en phase liquide suivie d'une polymérisation en phase liquide suivie d'une polymérisation en phase solide). Pour une viscosité intrinsèque de 0,4 et à la vitesse de cisaillement nulle, la viscosité du film est d'environ 365 poises à 270°C et

30

35

40

d'environ 220 poises à 290°C. Pour une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 et à la vitesse de cisaillement nulle, la viscosité du film est d'environ 1 120 poises à 270°C et d'environ 684 poises à 290°C. Pour un polymère de 0,6 de viscosité intrinsèque et à la vitesse de cisaillement nulle, la viscosité est
5 d'environ 2 795 poises à 270°C et d'environ 1 707 poises à 290°C.

En ce qui concerne le produit final ayant, par exemple, une viscosité intrinsèque de 0,7 à la vitesse de cisaillement
10 nulle, la viscosité en poises est d'environ 9 000 à 270°C et d'environ 3 000 à 290°C. De même, pour un polymère ayant une viscosité intrinsèque de 0,7, la viscosité est d'environ 3 000 poises à la vitesse de cisaillement de 680 sec^{-1} et à 290°C,
15 d'environ 2 500 poises à la vitesse de cisaillement de 1 370 sec^{-1} , d'environ 2 000 poises à la vitesse de cisaillement de 3 430 sec^{-1} et d'environ 1 500 poises à la vitesse de cisaillement de 6 860 sec^{-1} .

Dans un processus en deux stades dans lequel la polymérisation en phase liquide est suivie d'une polymérisation en phase
20 solide, il est important de traiter rapidement le prépolymère au stade de la polymérisation en phase liquide, de préférence en formant le film de prépolymère et en le chauffant à une température de 270°C à 290°C pendant une demi-heure au plus, de préférence entre 5 et 20 minutes, et de manière optimale de 10 à
25 15 ou 18 minutes environ.

L'épaisseur du film est généralement comprise entre 0,0127 mm et 3,81 ou 5,08 mm et, de préférence entre 0,127 mm et 0,762 mm. Conformément à la présente invention, le procédé préféré de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène thermiquement stable implique, au départ, l'utilisation d'un prépolymère
30 d'une viscosité intrinsèque de 0,2 environ, ce prépolymère continuant à être polymérisé rapidement en phase liquide dans un réacteur à films essuyés, afin de présenter une viscosité intrinsèque intermédiaire d'environ 0,40 ou 0,45 à 0,55 ou 0,60. Le
35 produit intermédiaire continue à être polymérisé en phase solide jusqu'à ce qu'il présente une viscosité intrinsèque de 0,7 environ ou plus, c'est-à-dire 0,75 à 0,80, 0,90, 1, 1,04 ou davantage.

Un autre procédé de fabrication d'une résine de téréphtalate de polyéthylène stable conforme à la présente invention, procédé qui est très avantageux bien que n'étant pas aussi bon, au
40

point de vue du contrôle de la réaction, que le procédé préféré mentionné ci-dessus, implique au départ l'utilisation d'un prépolymère en phase liquide avec un réacteur à films essuyés afin d'obtenir rapidement un polymère final qui présente une viscosité intrinsèque de 0,7 ou plus.

Le procédé qui est le moins préféré consiste à transformer un prépolymère présentant une viscosité intrinsèque de 0,2 environ en un produit intermédiaire par polymérisation en phase liquide, suivie d'une polymérisation en phase solide de manière à obtenir un polymère de viscosité intrinsèque égale à 0,7 ou davantage. Dans le présent procédé, le stade de polymérisation en phase liquide est conduit en un temps supérieur à une demi-heure environ mais inférieur à trois heures environ, de préférence compris entre 1,30 heure et 2,30 heures, et de manière optimale aux environs de deux heures. Les températures de polymérisation de la phase liquide de polymérisation sont généralement comprises entre 270°C et 290°C environ et, de préférence, entre 275°C et 290°C environ et, de préférence, entre 275°C et 285°C environ, tandis que la température de polymérisation en phase solide est comprise entre 200°C et 240°C environ et, de préférence, entre 210°C à 230°C environ.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un polymère de téréphtalate de polyéthylène amélioré et thermiquement stable, à partir d'un prépolymère constitué d'éthylèneglycol et d'acide téréphtalique ayant un poids moléculaire relativement faible et une viscosité intrinsèque de 0,1 à 0,3 environ, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de A) continuation de la polymérisation en phase liquide du prépolymère pour passer d'une viscosité intrinsèque plus faible à une viscosité intrinsèque d'au moins 0,7 à une température de 270°C à 290°C environ et à une vitesse plus élevée de réaction pendant moins d'une demi-heure environ afin d'obtenir une résine de téréphtalate de polyéthylène thermiquement stable.
2. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de réaction est égal à environ un quart d'heure.
3. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend le stade supplémentaire de continuation de la polymérisation en phase solide du produit du stade A afin d'obtenir une résine présentant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,8 environ.
4. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend le stade supplémentaire de formation d'un article à partir de la résine de téréphtalate de polyéthylène stable.
5. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la continuation de la polymérisation au stade A est conduite dans un réacteur à films essuyés.
6. - Résine de téréphtalate de polyéthylène stable suivant le procédé de la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en acétaldéhyde est réduite.
7. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la continuation de la polymérisation au stade A comprend la formation d'un film liquide du prépolymère et le chauffage de ce film afin d'obtenir une résine de polymère stable présentant une viscosité équivalant à environ 3 000 à 9 000 poises dans une gamme de températures de 270°C à 290°C à la vitesse de cisaillement nulle.
8. - Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'épaisseur du film est comprise entre 0,0127 mm et 5,08 mm environ.
9. - Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce

que le polymère constituant le film présente une viscosité équivalant à 3 000 poises environ à 290°C et à la vitesse de cisaillement nulle.

- 10.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce
- 5 que le film présente une viscosité équivalant à environ 1 500 à 3 000 poises à 290°C et à une vitesse de cisaillement comprise entre 680 cm^{-1} et $6\,860 \text{ sec}^{-1}$.

