

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 483 429**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 04741**

(54) Nouveau polymère de propylène.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **C 08 F 110/06, 4/62.**

(22) Date de dépôt ..... 10 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 30 mai 1980, n° 06/154 701.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

(71) Déposant : Société dite : EL PASO POLYOLEFINS COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Cipriano Cipriani, Harold Kurt Ficker et Charles Anton Trischman.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

Le système catalyseur classique utilisé dans le passé pour la polymérisation du propylène renfermait un composant consistant en un halogénure de titane non modifié ou modifié par un donneur d'électrons, activé par un co-catalyseur du type d'un composé organique d'aluminium. Des exemples représentatifs de systèmes classiques de catalyseurs de polymérisation du propylène comprennent des catalyseurs au trichlorure de titane et au trichlorure d'aluminium co-cristallisés, de formule générale  $n.TiCl_3.AlCl_3$ , activés avec du chlorure de diéthylaluminium ou du triéthylaluminium. Le produit de cocrystallisation du trichlorure de titane et du trichlorure d'aluminium peut avoir été soumis à un traitement modificateur avec un composé donneur d'électrons convenable, en vue d'accroître son activité ou sa stéréospécificité. De tels composés comprennent des composés du phosphore, des esters d'acides inorganiques et organiques, des éthers et de nombreux autres composés.

Des catalyseurs nouveaux qui sont bien plus actifs que les catalyseurs classiques mentionnés ci-dessus dans la polymérisation d'α-oléfines ont été récemment proposés. En bref, ces catalyseurs sont formés d'un halogénure de titane, qui constitue le composant catalytique fixé sur un dihalogénure de magnésium, et d'un composé alkylique d'aluminium qui peut être présent sous la forme d'un complexe avec un composé donneur d'électrons. Ces composants catalytiques ont été décrits dans la littérature des brevets (voir par exemple les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 830 787, n° 3 953 414, n° 4 051 313, n° 4 115 319 et n° 4 149 990).

Les avantages de la polymérisation du propylène en présence du catalyseur fixé sur un halogénure de magnésium décrit ci-dessus résident dans les rendements améliorés (polymère/titane, poids/poids) et dans la stéréospécificité (= indice d'isotacticité ou pourcentage d'insolubles dans l'heptane), tandis que les propriétés mécaniques sont essentiellement inchangées.

Le but de la présente invention est de trouver un nouveau polymère de propylène qui soit doué d'une meilleure aptitude au traitement lorsqu'il est extrudé ou moulé par

injection, comparativement à des polymères classiques du propylène.

Un autre but de la présente invention est de trouver un polypropylène nouveau qui puisse être traité à de 5 plus basses températures d'extrusion ou de moulage et/ou à de plus basses pressions d'extrusion ou de moulage que des résines polypropyléniques classiques ayant les mêmes écoulements à l'état fondu.

10 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

La présente invention propose un polymère propylénique nouveau ayant une plage d'écoulement à l'état fondu d'environ 0,2 à environ 30 g/10 minutes, un indice 15 d'isotacticité non inférieur à environ 92 %, une teneur en dimère-trimère n'excédant pas environ 4 g/kg de polymère, un point de fusion à l'état cristallin d'au moins environ 165°C, un rapport de la moyenne en poids à la moyenne en nombre du poids moléculaire d'au moins environ 7, une teneur en Ti 20 n'excédant pas environ 3 parties par million, une teneur en Mg ne dépassant pas environ 40 parties par million, une teneur en Cl ne dépassant pas environ 100 parties par million et une teneur totale en sels minéraux n'excédant pas environ 400 parties par million.

25 Les composants du catalyseur utilisé dans le procédé de production du polymère propylénique de l'invention peuvent consister en l'un quelconque des composants de catalyseurs récents de haute activité, fixés sur un support d'halogénure de magnésium, et des composants de cocatalyseurs 30 organométalliques dérivés d'aluminium décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 830 787, n° 3 953 414, n° 4 051 313, n° 4 115 319 et n° 4 149 990 précités.

35 Normalement, une composition de catalyseur de ce genre est une composition à deux composants, dont les composants sont introduits séparément dans le réacteur de polymérisation. Le composant (a) d'une telle composition est avantageusement choisi entre des trialkylaluminiums contenant

1 à 8 atomes de carbone dans le groupe alkyle, tels que le triéthylaluminium, le triméthylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le triisohexylaluminium, le tri-n-octylaluminium et le triisooctylaluminium. Le 5 trialkylaluminium est très avantageusement complexé avec un donneur d'électrons avant l'introduction dans le réacteur de polymérisation. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque des esters d'acides carboxyliques ou des diamines, en particulier des esters d'acides aromatiques, sont utilisés 10 comme donneurs d'électrons.

Certains exemples représentatifs de ces composés sont le benzoate de méthyle et d'éthyle, le p-méthoxybenzoate de méthyle et d'éthyle, le carbonate de diéthyle, l'acétate d'éthyle, le maléate de diméthyle, le borate de triéthyle, le 15 o-chlorobenzoate d'éthyle, le naphténate d'éthyle, le p-toluate de méthyle, le toluate d'éthyle, le p-butoxybenzoate d'éthyle, le cyclohexanoate d'éthyle, le pivalate d'éthyle, la N,N,N',N'-tétraméthylénediamine, la 1,2,4-triméthylpipérazine, la 2,5-diméthylpipérazine, etc. Le rapport 20 molaire de l'aluminiumalkyle au donneur d'électrons peut se situer entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 5. Des solutions du donneur d'électrons et du composé trialkylique d'aluminium, telles quelles ou dans un hydrocarbure tel que l'hexane ou l'heptane, sont de préférence soumises à une 25 réaction préalable pendant une certaine période, généralement moins d'une heure, avant l'introduction du mélange dans la zone de réaction de polymérisation.

L'autre composant de la composition du catalyseur est ou bien un trihalogénure ou un tétrahalogénure de titane 30 fixé sur un support de dihalogénure de magnésium, ou bien un complexe d'un trihalogénure ou d'un tétrahalogénure de titane avec un composé donneur d'électrons, fixé sur un dihalogénure d'aluminium. L'halogène des halogénures respectifs peut être le chlore, le brome ou l'iode, l'halogène préféré étant le 35 chlore. Le donneur d'électrons éventuellement utilisé dans la formation d'un complexe est avantageusement choisi entre les esters d'acides inorganiques ou organiques oxygénés et les polyamines. Des exemples de ces composés sont les esters

## 4.

d'acides carboxyliques aromatiques tels que l'acide benzoïque, l'acide p-méthoxybenzoïque et l'acide p-tolueïque, et en particulier les esters alkyliques desdits acides, les alkylénédiamines, par exemple la N',N",N"',N""-tétraméthyl-5 éthylénédiamine. Le rapport molaire du magnésium au donneur d'électrons est égal ou supérieur à 1, et de préférence compris entre 2 et 10. Généralement, la teneur en titane exprimée en titane métallique va de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 1 à 3 % en poids dans le composant du catalyseur 10 fixé sur un support.

La préparation de ces composants de catalyseurs fixés sur un support a été décrite dans l'art antérieur et ces composants sont disponibles dans le commerce.

15 Les composants (a) et (b) du catalyseur sont chargés dans la zone de réaction en quantités choisies de manière que le rapport molaire Al/Ti soit maintenu dans la plage large d'environ 1 à environ 10 000 et de préférence d'environ 10 à 200.

20 Il est essentiel que le procédé de polymérisation utilisé pour produire le polymère de l'invention soit un procédé dans lequel le propylène se comporte comme le diluant liquide, de même que comme la charge qui doit réagir, excepté de petites quantités d'hydrocarbures inertes tels que l'hexane, une huile minérale, un pétrolatum, etc., que l'on 25 peut utiliser pour l'introduction des composants du catalyseur dans la zone de réaction. Les conditions réactionnelles utilisées dans le procédé de l'invention comprennent généralement des températures de polymérisation se situant dans une plage d'environ 46 à environ 79°C, et de préférence dans la 30 plage d'environ 52 à environ 71°C. La pression doit être suffisamment élevée pour maintenir au moins une portion du propylène en phase liquide. On utilise avantageusement des pressions manométriques égales ou supérieures à 1,4 MPa, par exemple des pressions manométriques s'élevant jusqu'à environ 35 3,5 MPa. La proportion de matières solides totales dans la zone de réaction, conformément à ce système, se situe ordinairement dans la plage de 15 à 50 %, bien que des proportions plus faibles ou plus fortes, par exemple jusqu'à

60 % de matières polymériques solides, puissent évidemment être atteintes. Toutefois, pour manipuler efficacement la suspension, il est préférable de maintenir la polymérisation au pourcentage de matières solides indiqué ci-dessus. La 5 réaction est continue et la charge monomérique et les composants du catalyseur sont introduits continuellement dans le réacteur, et une suspension du produit polymérique et de propylène liquide est soutirée, de préférence par une vanne de décharge périodique qui simule une opération continue. Le cas 10 échéant, l'un quelconque des divers modificateurs connus tels que l'hydrogène peut être ajouté pour le but auquel ils sont destinés.

La suspension polymérique déchargée est détendue par exemple à une pression manométrique égale ou inférieure à 15 0,35 MPa dans une zone de basse pression (c'est-à-dire une zone maintenue à une pression inférieure à celle qui règne dans la réaction de polymérisation), où par suite de la chute de pression et de la nature volatile des ingrédients de polymérisation, ces matières volatiles s'évaporent du 20 polymère solide. Cette évaporation, qui peut être facilitée par un chauffage, donne une poudre de polymère, qui est sensiblement sèche, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un polymère contenant au maximum 5 % de matières volatiles. Le courant de monomère n'ayant pas réagi est déchargé en tête de cette zone 25 de détente à basse pression et au moins une portion de ce courant est comprimée et condensée, puis renvoyée au réacteur. Le polymère est habituellement transféré dans une zone de séchage final en vue de l'élimination des matières volatiles résiduelles.

30 A titre de variante, le milieu liquide de polymérisation peut être filtré ou centrifugé sous pression et le propylène liquide peut être renvoyé (après une purge convenable) au réacteur, ce qui permet de réaliser une économie d'énergie sous forme de recompression. Cette façon de 35 procéder présente l'avantage que certaines impuretés solides (les aluminiumalkyles et les esters organiques) sont éliminées du polymère. Il en résulte l'obtention d'un produit polymérique dont la teneur en impuretés résiduelles est plus faible.

En raison de la productivité généralement élevée du catalyseur fixé sur un support, exprimée en kilogrammes de polymère produit par kilogramme de titane métallique, il n'est pas nécessaire d'éliminer les résidus de catalyseur du polymère dans une étape de déminéralisation, comme dans le cas d'un catalyseur classique.

Divers additifs peuvent éventuellement être incorporés à la résine de polypropylène, par exemple des fibres, des charges, des anti-oxydants, des agents de désactivation des métaux, des agents de stabilisation à la chaleur et à la lumière, des colorants, des pigments, des lubrifiants, etc.

Les polymères peuvent être utilisés avantageusement dans la production de fibres, filaments et films par extrusion ; d'articles rigides par moulage par injection ; et de bouteilles par des techniques de moulage par soufflage.

Les avantages des polymères de l'invention, comparativement à des polymères produits par des catalyseurs classiques et doués de propriétés mécaniques similaires, comprennent une plus large plage d'aptitude au traitement, de plus faibles besoins en énergie de traitement, une meilleure aptitude au remplissage de cavités étroites et de moules à cavités multiples, une meilleure aptitude au rétrécissement, une étirabilité plus aisée et de plus grandes vitesses de transformation dans la production de filaments continus et de fibres courtes.

Par exemple, d'après des mesures d'écoulement à l'état fondu (spirale), on a trouvé que des polymères de l'invention ayant des écoulements à l'état fondu (ASTM 1238) d'environ 2 à 12 g/10 minutes pouvaient être traités à des températures de moulage de 16,5-27,5°C plus basses, ou à des pressions de moulage de 1,05-2,45 MPa plus basses que des polymères classiques de mêmes écoulements à l'état fondu (ASTM 1238).

On pense que la distribution de poids moléculaire  $\overline{M_p}/\overline{M_n}$  est le paramètre qui reflète le mieux l'amélioration des propriétés rhéologiques et de l'aptitude au traitement d'un polymère. Normalement, une polymérisation en présence d'un

catalyseur classique donnerait un produit polymérique ayant un rapport  $M_p/M_n$  au maximum égal à 6,5 et généralement inférieur à 6, tandis que les polymères de l'invention ont des rapports  $M_p/M_n$  d'au moins 7, par exemple compris entre environ 7 et 5 environ 10.

Les exemples suivants illustrent en outre les avantages offerts par la présente invention.

#### EXEMPLES 1 ET 2

10 Des homopolymérisations du propylène ont été conduites dans des opérations continues à grande échelle dans une installation pilote, dans lesquelles le monomère et les composants du catalyseur ont été chargés en continu dans un réacteur équipé d'un agitateur, la vitesse d'introduction du monomère correspondant à une durée de séjour de 2 heures dans le réacteur. Le composé organique d'aluminium de la composition du catalyseur consistait en une solution dans l'hexane de triisobutylaluminium (TIBA) ou de triéthylaluminium (TEA) qui avait été traitée avant son introduction 15 dans le réacteur avec une solution dans l'hexane de p-toluate de méthyle (MPT), composé donneur d'électrons. Le composant solide du catalyseur, à savoir l'halogénure de titane fixé sur un support, consistait en un catalyseur du commerce (FT-1) de la firme Montedison, S.p.A., de Milan, Italie. Le composant du 20 catalyseur fixé sur le support contenait environ 1,5 % en poids de titane, 20,3 % en poids de magnésium, 60,0 % en poids de chlore et 9,6 % en poids de substances volatiles hydrocarbonées. Du benzoate d'éthyle a été utilisé dans la préparation du composant du catalyseur fixé sur le support. 25 Les deux composants du catalyseur ont été ajoutés à des vitesses directement proportionnelles aux vitesses de production de polypropylène et en quantités suffisantes pour maintenir une concentration en polymère solide dans la suspension du réacteur d'une valeur nominale d'environ 40 %. 30 La productivité du catalyseur (kg de polymère/kg de titane métallique) a été calculée dans chaque cas d'après la vitesse de décharge de la suspension de polymère, la teneur en matières solides de la suspension et la vitesse d'addition du 35

composant du catalyseur contenant du titane. Les conditions opératoires convenables et les résultats sont reproduits sur le tableau I qui indique également les propriétés normales en tant que produit (témoin) d'un polypropylène déminéralisé obtenu avec des composants classiques de catalyseur, c'est-à-dire  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  co-cristallisé, avec du chlorure de diéthyl-aluminium comme cocatalyseur.

Comme indiqué sur le tableau, des méthodes normales d'essai ASTM ont été utilisées pour déterminer la plupart des propriétés du produit polymérique.

Le rapport  $\overline{M}_p/\overline{M}_n$  a été déterminé par chromatographie en phase liquide, le solvant consistant en orthodichlorobenzène.

L'indice isotactique a été obtenu par détermination du pourcentage d'insolubles dans l'heptane après extraction du polymère à l'heptane bouillant, et la teneur en dimère-trimère a été déterminée par l'analyse chromatographique en phase gazeuse de l'extrait dans l'heptane à la température ambiante.

Le point de fusion à l'état cristallin a été déterminé par analyse calorimétrique différentielle.

Les teneurs en Ti, Mg et Al ont été déterminées par analyse par absorption atomique de la cendre de polymère, en solution dans l'acide chlorhydrique, et la teneur en chlore a été déterminée par l'analyse colorimétrique de l'échantillon de polymère dont la combustion a été effectuée dans une bombe à oxygène de Parr.

TABLEAU I

Numéro d'exemple	Témoin	1	2
Catalyseur	$3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$	FT-1	FT-1
Alkylaluminium	DEAC	TIBA	TEA
5 Rapport molaire trialkylaluminium/MPT	-	2,8	3,6
Rapport molaire Al/Ti	1,8:1	152	100
Température du réacteur, °C	68,3	68,3	68,3
Pression manométrique du réacteur, MPa	3,08	3,09	3,28
10 Durée de séjour, h	2,0	2,0	2,0
Productivité, kg/g de Ti	8	435	300
Additifs :			
- BHT - ppm	500	500	1200
15 - "Irganox 1010", ppm	500	500	500
- Stéarate de calcium, ppm	100	-	1000
Monostéarate de glycérol, ppm	500	500	-
Hydrocalcite, ppm	Néant	1000	1000
Propriétés :			
20 - Teneur en dimère-trimère, g/kg de polymère	12	3	-
- Indice isotactique, %	94	93,4	95,6
- Ecoulement à l'état fondu, g/10 minutes (1)	3,3	2,1	4,1
25 - Poids spécifique, g/cm <sup>3</sup> (2)	0,9040	0,9029	0,9029
- $\overline{\text{Mn}}$	49 000	39 300	36 000
- $\overline{\text{Mp}}$	320 000	323 000	297 000
- $\overline{\text{Mp}}/\overline{\text{Mn}}$	6,5	8,2	8,3
Résistance à la traction			
30 - à la limite - MPa (3)	34,3	33,25	36,75
- à la rupture - MPa (3)	-	21,14	21,98
Allongement à la rupture, % (3)	350	310	358
Module de flexion, kPa.10 <sup>5</sup> (4)	13,3	13,09	15,54
35 Module de traction, kPa.10 <sup>5</sup> (3)	13,3	11,97	16,24
Température de déformation à la chaleur sous pression de 0,46 MPa, °C (5)	101	100	102
Température de fusion à l'état cristallin, °C	170	168	168
Dureté (Rockwell) (6)	85	92	93

Fragilité à basse température      22      20      20  
°C (7)

Résistance au choc d'Izod,  
J/cm (8)      2,32      4,25      3,86

5    Impuretés du polymère :

- Cendres, ppm      110      300      170

- Mg, ppm      0      29      39

- Ti, ppm      1      3      3

- Cl, ppm      18      84      90

10   - Al, ppm      4      135      186

(1) ASTM D1238, condition L

(2) ASTM D1505

(3) ASTM D638

(4) ASTM D790

15   (5) ASTM D648

(6) ASTM D785

(7) ASTM D746

(8) ASTM D256

REVENDICATIONS

1. - Polymère de propylène, caractérisé en ce qu'il a une gamme d'écoulement à l'état fondu d'environ 0,2 à 30 g/10 minutes, un indice d'isotacticité non inférieur à environ 92 %, une teneur en dimère-trimère n'excédant pas environ 4 g/kg, un point de fusion à l'état cristallin d'au moins environ 165°C, un rapport de la moyenne en poids à la moyenne en nombre du poids moléculaire ( $\overline{M_p}/\overline{M_n}$ ) d'au moins environ 7, une teneur en titane n'excédant pas environ 3 parties par million, une teneur en magnésium n'excédant pas environ 40 parties par million, une teneur en chlore n'excédant pas environ 100 parties par million et une teneur totale en cendres n'excédant pas environ 400 parties par million.

2. - Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport  $\overline{M_p}/\overline{M_n}$  se situe entre environ 7 et environ 10.

3. - Polymère suivant la revendication 1, obtenu dans un procédé consistant :

à charger en continu du propylène monomérique et des composants de catalyseur dans un réacteur de polymérisation, à polymériser le propylène à une température comprise entre environ 46 et environ 79°C et à une pression suffisamment élevée pour maintenir au moins 1 partie du propylène en phase liquide, à décharger le produit d'une façon sensiblement continue sous la forme d'une suspension dans du propylène liquide, caractérisé en ce que la composition du catalyseur comprend les composants suivants :

- (a) un aluminiumtrialkyle ou un aluminiumtrialkyle au moins partiellement complexé avec un composé donneur d'électrons, et
- (b) un tri- ou tétrahalogénure de titane fixé sur un support en dihalogénure de magnésium ou un complexe d'un tri- ou tétrahalogénure de titane avec un composé donneur d'électrons fixé sur un dihalogénure de magnésium.

4. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le groupe alkyle de l'aluminium-

trialkyle présent comme composant (a) de la composition du catalyseur renferme 1 à 8 atomes de carbone, le composant (a) étant de préférence le triisobutylaluminium.

5. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le donneur d'électrons du composant (a) de la composition du catalyseur est un ester d'un acide carboxylique ou une diamine, de préférence un ester d'un acide aromatique, notamment le p-toluate de méthyle.

10. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport molaire du trialkylaluminium au donneur d'électrons se situe dans une plage d'environ 1 à environ 100, de préférence dans la plage d'environ 2 à environ 5.

15. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le composant (a) est préparé par réaction préalable de l'aluminium-trialkyle avec le donneur d'électrons pendant moins d'une heure avant la polymérisation.

20. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le tri- ou tétrahalogénure de titane est un trichlorure ou tétrachlorure de titane.

9. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le dihalogénure de magnésium est le dichlorure de magnésium.

10. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le composé donneur d'électrons du composant (b) est une polyamine ou un ester d'un acide oxygéné inorganique ou organique, de préférence un ester d'un acide carboxylique aromatique, notamment le benzoate d'éthyle.

30. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport molaire du magnésium au donneur d'électrons du composant (b) est au moins égal à 1, et de préférence compris entre environ 2 et environ 10.

35. - Polymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en titane, exprimée en titane métallique, va d'environ 0,1 à environ 20 % en poids, de préférence d'environ 1 à environ 3 % en poids dans le composant (b) du catalyseur fixé sur un support.

13. - Polymère suivant la revendication 3,

caractérisé en ce que les composants (a) et (b) du catalyseur sont introduits dans la zone de réaction dans un rapport molaire Al/Ti d'environ 1 à environ 10 000, de préférence d'environ 10 à environ 200.