(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 680 794**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 11019**

(51) Int Cl[5] : C 08 F 210/02, 2/34, 4/642

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 30.08.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 05.03.93 Bulletin 93/09.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *BP CHEMICALS S.N.C.* — FR.

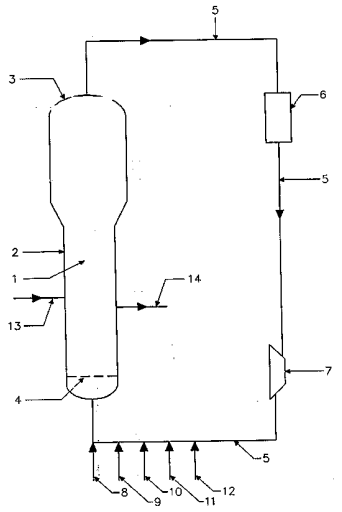
(72) **Inventeur(s) :** Morterol Frédéric et Lalanne-Magne Claudine.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** BP Chemicals S.N.C. Att. Dufrène JP.

(54) Procédé de copolymérisation en phase gazeuse de l'éthylène avec l'octène-1.

(57) La présente invention concerne un procédé de copolymérisation de l'éthylène avec l'octène-1 et éventuellement avec une alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone, effectué dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à l'aide d'un système catalytique du type Ziegler Natta constitué d'un catalyseur solide comprenant du titane, du magnésium et un halogène et d'un cocatalyseur constitué d'un composé organométallique d'un métal des groupes II et III de la classification périodique des éléments. Ce procédé est tel que dans toute la phase gazeuse contenue dans le réacteur, le rapport entre la pression d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est inférieur ou égal à 0,02.



FR 2 680 794 - A1

La présente invention concerne un procédé de copolymérisation en phase gazeuse de l'éthylène avec l'octène-1 et éventuellement avec une autre alpha-oléfine.

Selon la demande de brevet européen EP-A-164 215, il est connu un procédé de copolymérisation en phase gazeuse, de l'éthylène avec du butène-1 et/ou le propylène et avec l'octène-1. Ce procédé est réalisé dans un réacteur de polymérisation à lit fluidisé et avec l'aide d'un système catalytique de type Ziegler-Natta. Par ailleurs, selon ce procédé lors de la réaction de copolymérisation, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène, dans la phase gazeuse, doit aller de 0,05 à 0,2.

Il a été maintenant trouvé un nouveau procédé de copolymérisation en phase gazeuse de l'éthylène avec l'octène-1, et éventuellement avec une alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone, dans lequel le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène, dans la phase gazeuse est plus faible que celui préconisé dans la demande du brevet européen EP-A- 164 215.

La présente invention a donc pour objet un procédé de copolymérisation de l'éthylène avec l'octène-1 et éventuellement avec une alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone, effectué dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler Natta constitué d'un catalyseur solide comprenant du titane, du magnésium et un halogène et d'un cocatalyseur constitué d'un composé organométallique d'un métal des groupes II et III de la classification périodique des éléments, caractérisé en ce que dans toute la phase gazeuse contenue dans le réacteur, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est inférieur ou égal à 0,02.

Selon la caractéristique essentielle de l'invention, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène, dans la phase gazeuse mise en oeuvre lors de la copolymérisation, doit être inférieur ou égal à 0,02. Le plus souvent ce rapport peut aller de 0,0015 à 0,02 et plus particulièrement de 0,002 à 0,01. Ainsi, la présente invention repose sur le principe surprenant que l'octène-1 a en phase gazeuse une très grande aptitude

à copolymériser avec l'éthylène en présence d'un système catalytique de type Ziegler-Natta. Ainsi, on peut fabriquer des copolymères de l'éthylène avec l'octène-1, par copolymérisation de l'éthylène avec l'octène-1, avec une phase gazeuse dans laquelle la quantité d'octène-1 représente une très faible proportion de la quantité d'éthylène.

Selon une caractéristique, non essentielle de l'invention, la pression partielle d'octène-1 dans la phase gazeuse peut être faible. Par exemple, elle peut aller de 0,001 à 0,015 MPa et plus particulièrement de 0,0012 à 0,006. Dans ce cas particulier, en faisant varier les conditions de la copolymérisation, et notamment les conditions de pression et de température, on observe que les particules de copolymère produites contiennent peu d'octène-1, absorbé sous forme liquide. En général, ces particules contiennent en poids moins de 4 % d'octène-1 absorbé.

Selon l'invention, la copolymérisation est réalisée à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler-Natta constitué d'un catalyseur solide comprenant du titane, du magnésium et un halogène et d'un cocatalyseur constitué d'un composé organométallique d'un métal des groupes II et III de la classification périodique des éléments. Ce système catalytique peut être identique à celui décrit dans la demande de brevet européen EP-A-164 215. Par ailleurs, outre le titane, le magnésium et l'halogène, le catalyseur mis en oeuvre peut comprendre un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire tel que la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux oxydes.

Le catalyseur peut être introduit dans le réacteur de polymérisation tel quel. Il peut également être introduit après une prépolymérisation. Cette prépolymérisation consiste à mettre en contact le système catalytique avec de l'éthylène éventuellement en mélange avec de l'octène-1 et/ou avec une alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone. Cette prépolymérisation peut être réalisée, selon les techniques connues, en une ou plusieurs étapes. Elle est généralement arrêtée lorsque le prépolymère contient de 10 à 300 g de polymère par millimole de titane.

En plus du système catalytique, on peut avantageusement introduire dans le réacteur, un agent ralentisseur d'activité du

catalyseur, comme ceux décrits dans la demande de brevet européen EP-A-376559..

La copolymérisation en phase gazeuse peut être effectuée dans un réacteur mécaniquement agité et/ou à lit fluidisé, selon des techniques connues. Un réacteur à lit fluidisé est constitué essentiellement d'un cylindre vertical équipé d'une grille de fluidisation et surmonté d'une enceinte de tranquillisation. Par ailleurs, il est équipé d'une conduite externe de recyclage reliant le sommet de l'enceinte de tranquillisation à la base du réacteur et qui est munie d'au moins un échangeur thermique, d'un compresseur de gaz et de conduites d'alimentation en oléfines. Dans un réacteur à lit fluidisé, la vitesse de fluidisation de la phase gazeuse traversant le lit fluidisé est de 2 à 8 fois la vitesse minimum de fluidisation, c'est à dire généralement comprise entre 20 et 120 cm/s.

La phase gazeuse mise en oeuvre pour la copolymérisation contient de l'éthylène et de l'octène-1. Par ailleurs, elle peut contenir du propylène et/ou du butène-1. Dans ce cas, lors de la copolymérisation, le rapport entre la pression partielle du propylène et/ou du butène-1 et la pression partielle de l'éthylène est le plus souvent compris entre 0,05 et 0,4.

La phase gazeuse, outre les oléfines à copolymériser contient en général un gaz inerte tel que l'azote, le méthane, l'éthane. Le rapport de la pression partielle de la totalité des gaz inertes à la pression totale de la phase gazeuse peut en principe aller de 0,2 à 0,8. Par ailleurs, la phase gazeuse peut contenir l'hydrogène afin de réguler le poids moléculaire du copolymère fabriqué selon le procédé. Généralement, le rapport entre la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle d'éthylène est inférieure ou égale à 0,5.

Lors de la copolymérisation, certains constituants de la phase gazeuse, et en particulier l'éthylène et l'octène-1, peuvent être introduits en continu dans le réacteur de polymérisation. Dans ce cas, on peut réguler la copolymérisation, notamment en maintenant constant dans la phase gazeuse, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène. Toutefois, compte tenu

de la faible valeur de ce rapport, on préfère introduire l'octène-1 dans le réacteur de façon à maintenir constant le rapport entre le débit d'introduction d'octène-1 et le débit d'introduction d'éthylène. Ainsi, on obtient plus facilement un copolymère avec une teneur constante en octène-1.

La copolymérisation est effectuée à une température comprise entre 50° et 100°C et de préférence comprise entre 70 et 90°C et sous une pression totale absolue allant de 0,5 à 5 MPa. Le copolymère fabriqué selon le procédé est avantageusement soutiré du réacteur lorsqu'il contient moins de 20 parties par million de titane. Les copolymères fabriqués selon le procédé contiennent le plus souvent entre 2 et 15 % en poids d'octène-1.

Selon la présente invention l'alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone peut être le propylène, le butène-1, l'hexène-1, ou encore le méthyl-4pentene-1. De ce fait selon le procédé de l'invention on peut fabriquer des copolymères contenant de l'éthylène, du méthyl-4 pentene-1 ou de l'hexène, et de l'octène-1. Le procédé de l'invention permet notamment de fabriquer des copolymères de l'éthylène avec le butène-1 et avec l'octène-1 ayant de 85 à 95 % en poids d'éthylène et de 15 à 5 % en poids de butène-1 et d'octène-1 et ayant les caractéristiques suivantes :

- une densité qui peut aller de 0,915 à 0,940
- un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2 kg qui peut aller de 0,1 à 5 g/10 minutes
- une température de fusion qui peut aller de 120 à 126°C
- une répartition des masses moléculaires mesurée par le rapport de la masse moléculaire en poids Mw à la masse moléculaire en nombre Mn, compris entre 3 et 5.
- un taux de copolymère soluble dans le n-hexane à 50°C, allant de 1 à 3 % en poids
- un indice d'écoulement "n" calculé par le rapport entre l'indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 26,1 kg et l'indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg allant de 1,4 à 1,5.

- une teneur en titane mesurée par fluorescence X inférieure à 20 ppm

Les copolymères obtenus représentent sous la forme d'une poudre ayant de très bonnes propriétés d'écoulement. Elle a une masse volumique apparente allant de 0,280 à 0,450 g/cm^3.

Les copolymères obtenus sont particulièrement adoptés à la fabrication de films.

Détermination de l'aptitude à l'écoulement d'une poudre de polymère ou de copolymère

On détermine l'aptitude à l'écoulement d'une poudre de polymère ou de copolymère à l'aide d'une trémie d'un volume de 0,286 litre, ayant la forme d'un tronc de cone de révolution, d'axe vertical et d'angle au sommet orienté vers le bas et ayant un diamètre de la petite base de 12,5 mm, un diamètre de la grande base de 93 mm et une hauteur de 113 mm.

L'orifice de la trémie est obturé au moyen d'une lame de verre. Par l'orifice supérieur, on verse dans la trémie sans la tasser la poudre de polymère ou de copolymère qui a été préalablement aérée et détassée. Lorsque la trémie est remplie, on arase la poudre au niveau de l'orifice supérieur de la trémie par un balayage horizontal de la quantité excédentaire de la poudre versée. On retire ensuite la lame de verre obturant l'orifice inférieur et on constate si l'écoulement libre de la poudre a lieu ou non. On détermine l'aptitude à l'écoulement d'une poudre par la durée nécessaire pour vider complètement la trémie. Selon cette méthode, une poudre est considérée comme possèdant de bonnes propriétés d'écoulement lorsque la trémie se vide en moins de 25 secondes et comme possèdant de mauvaises propriétés d'écoulement si la trémie se vide en plus de 35 secondes.

Les exemples suivants en référence à la figure 1, qui représente schématiquement un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à lit fluidisé, illustrent la présente invention.

La figure 1 représente schématiquement un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à lit fluidisé (1) constitué essentiellement d'un cylindre vertical (2) surmonté d'une enceinte de

tranquillisation (3) muni dans sa partie inférieure d'une grille de fluidisation (4) ainsi que d'une conduite de recyclage (5) reliant le sommet de l'enceinte de tranquillisation à la partie inférieure du réacteur située sous la grille de fluidisation, qui est équipée d'un échangeur de chaleur (6), d'un compresseur (7) et de conduites d'alimentation en éthylène (8), en butène-1 (9), en octène-1 (10), en hydrogène (11) et en azote (12). Le réacteur est également équipé d'une conduite d'alimentation en prépolymère (13) et d'une conduite de soutirage de copolymère (14).

Exemple 1

On opère dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à lit fluidisé tel que représenté schématiquement à la figure 1 constitué d'un cylindre vertical de 74 cm de diamètre et de 7 m de haut.

Le réacteur contient au-dessus de la grille de fluidisation un lit fluidisé, maintenu à 80°C d'une hauteur de 2,5 m et constitué de 285 kg d'une poudre de copolymère d'éthylène avec l'octène-1 et le butène-1 en cours de formation. Ce lit fluidisé est traversé, avec une vitesse ascensionnelle de fluidisation de 51 cm/s par une phase gazeuse contenant en volume 35 % d'éthylène, 8 % de butène-1, 0,26 % d'octène-1, 10 % d'hydrogène de 46,74 % d'azote. La pression totale de la phase gazeuse est de 1,7 MPa, la pression partielle d'éthylène est maintenue constante à 0,6 MPa, et la pression partielle d'octène-1 est de 0,0045 MPa. Dans cette phase gazeuse, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est de 0,0074. L'octène-1 est introduit pur et sous forme liquide dans le réacteur selon un débit voisin de 6,2 litres/heure et de telle façon que le rapport entre ce débit et le débit d'introduction d'éthylène soit maintenu constant.

Dans le réacteur, on introduit d'une façon intermittente au cours du temps un catalyseur qui est identique à celui décrit dans l'exemple 1 de la demande de brevet européen EP-A-164 215 qui contient du magnésium, du chlore et du titane et qui a été préalablement

transformé en un prépolymère contenant 35 g de polyéthylène par millimole de titane et une quantité de tri-n-octylaluminium (TnOA) telle que le rapport molaire Al/Ti est égal à 1,05 et constitué de particules ayant un diamètre moyen en masse de 200 microns. Le débit d'introduction du prépolymère dans le réacteur est maintenu constant à 520 g/heure.

Dans le réacteur, on introduit également du triéthylaluminium de façon à obtenir dans le réacteur, un rapport molaire entre l'aluminium du triéthylaluminium et le titane du catalyseur égal à 1,7, et du diméthylformamide de façon à obtenir dans le réacteur un rapport molaire entre le diméthylformamide et le titane du catalyseur égal à 0,05.

Dans ces conditions, on produit 65 kg/heure d'un copolymère contenant en poids 90 % d'éthylène, 5 % de butène-1, et 5 % d'octène-1 ayant les propriétés suivantes :

- densité : 0,918
- indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg : 1,06 g/10 minutes
- masse volumique apparente de la poudre de copolymère : 0,320 g/cm^3
- teneur en titane : 11 ppm
- température de fusion : 123°C
- aptitude à l'écoulement : 16.

Exemple 2

On opère dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à lit fluidisé tel que représenté schématiquement à la figure 1 constitué d'un cylindre vertical de 74 cm de diamètre et de 7 m de haut.

Le réacteur contient au dessus de la grille de fluidisation un lit fluidisé, maintenu à 80°C d'une hauteur de 2,5 m et constitué de 285 kg d'une poudre de copolymère d'éthylène, avec l'octène-1 et le butène-1 en cours de formation. Ce lit fluidisé est traversé, avec une vitesse ascensionnelle de fluidisation de 51 cm/s par une phase

gazeuse contenant en volume 35 % d'éthylène, 13 % de butène-1, 0,10 % d'octène-1, 8 % d'hydrogène et 43,9 % d'azote. La pression totale de la phase gazeuse est de 1,7 MPa, la pression partielle d'éthylène est maintenue constante à 0,6 MPa, et la pression partielle d'octène-1 est de 0,0018 MPa. Dans cette phase gazeuse, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est de 0,003. L'octène-1 est introduit pur et sous forme liquide dans le réacteur selon un débit voisin de 2 litres/heures.

Dans le réacteur, on introduit d'une façon intermittente au cours du temps un catalyseur qui est identique à celui décrit dans l'exemple 1 de la demande de brevet européen EP-A-164 214 qui contient du magnésium, du chlore et du titane et qui a été préalablement transformé en un prépolymère contenant 35 g de polyéthylène par millimole de titane et une quantité de tri-n-octylaluminium (TnOA) telle que le rapport molaire Al/Ti est égal à 0,750 et constitué de particules ayant un diamètre moyen en masse de 200 microns. Le débit d'introduction du prépolymère dans le réacteur est maintenu constant à 520 g/heure.

Dans le réacteur, on introduit également du triéthylaluminium de façon à obtenir dans le réacteur, un rapport molaire entre l'aluminium du triéthylaluminium et le titane du catalyseur égal à 2, et du diméthylformamide de façon à obtenir dans le réacteur un rapport molaire entre le diméthylformamide et le titane du catalyseur égal à 0,05.

Dans ces conditions, on produit 65 kg/heure d'un copolymère contenant en poids 91,4 % d'éthylène, 6,6 % de butène-1, et 2 % d'octène-1 ayant les propriétés suivantes :

- densité : 0,918
- indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg : 0,73 g/10 minutes
- masse volumique apparente de la poudre de copolymère : 0,320 g/cm^3
- teneur en titane : 11 ppm
- température de fusion : 123°C
- aptitude à l'écoulement : 15.

REVENDICATIONS

1. Procédé de copolymérisation de l'éthylène avec l'octène-1 et éventuellement avec une alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone, effectué dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler Natta constitué d'un catalyseur solide comprenant du titane, du magnésium et un halogène et d'un cocatalyseur constitué d'un composé organométallique d'un métal des groupes II et III dela classification périodique des éléments, caractérisé en ce que dans toute la phase gazeuse contenue dans le réacteur, le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est inférieur ou égal à 0,02.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène va de 0,0015 à 0,02.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression partielle d'octène-1 va de 0,001 à 0,015 MPa.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le réacteur de polymérisation est un réacteur à lit fluidisé.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le système catalytique est introduit dans le réacteur de polymérisation sous la forme d'un prépolymère.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'éthylène et l'octène-1 sont introduits en continu dans le réacteur de polymérisation.

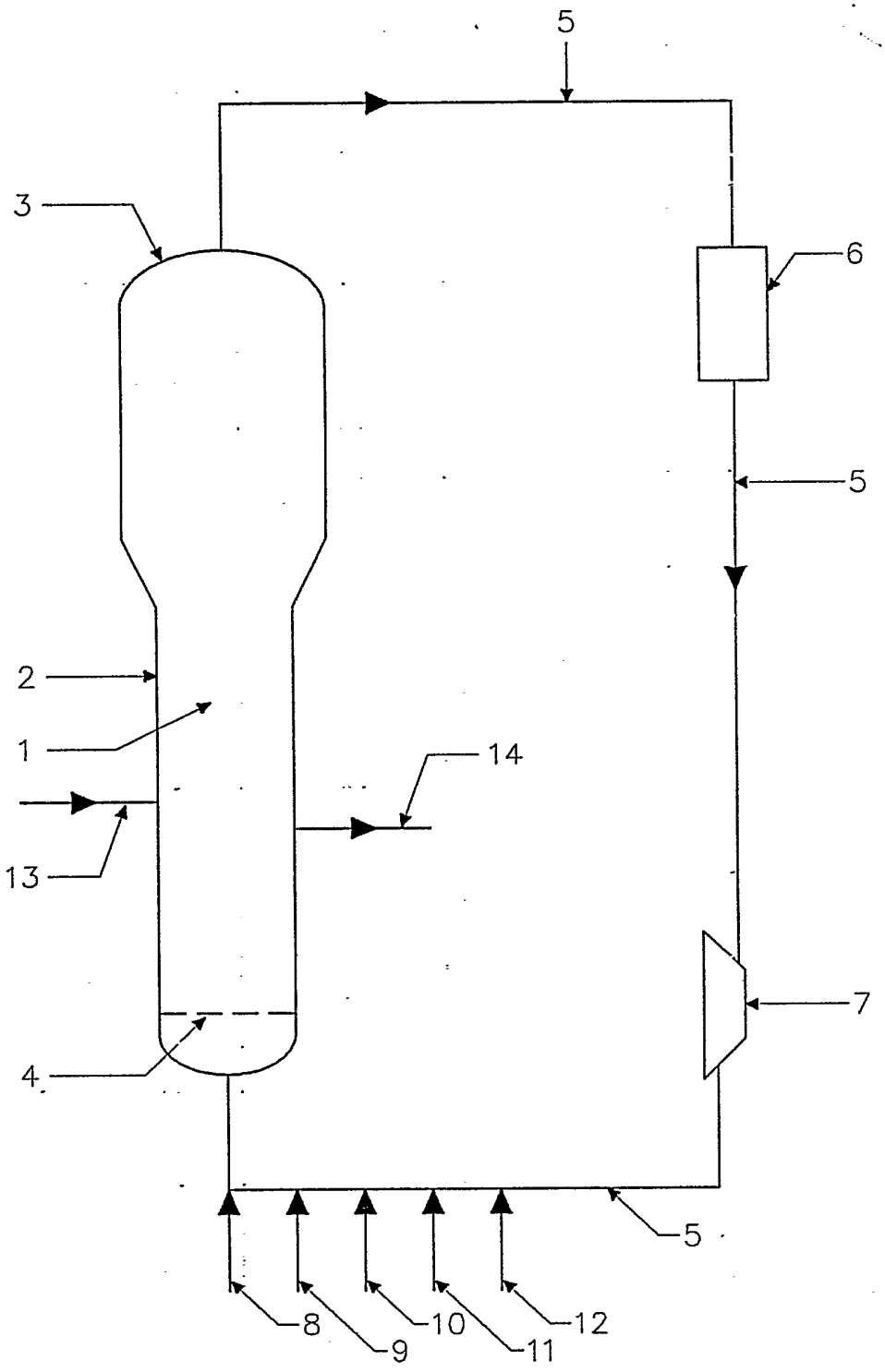
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que dans la phase gazeuse le rapport entre la pression partielle d'octène-1 et la pression partielle d'éthylène est maintenu constant.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport entre le débit d'introduction d'octène-1 et le débit d'introduction d'éthylène est maintenu constant.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'alpha-oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone est choisie parmi le propylène, le butène-1, le méthyl-4, pentène-1, et l'hexène-1.

10. Copolymères contenant de l'éthylène, du méthyl-4 pentène-1 ou de l'hexène-1, et de l'octène-1 qui peuvent être obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

2680794



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2680794

N° d'enregistrement national

FR 9111019
FA 463997

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 095 848 (ICI) * Revendications 1-10; page 2, ligne 30 - page 3, lignes 18; page 3, lignes 27-36; page 5, lignes 19-29; page 7, ligne 32 - page 8, ligne 21; exemples 1-10, spéc. 9,10 *	1-10

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 08 F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
24-04-1992	DE ROECK R.G.

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'au 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

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)