

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 535 731

②1 N° d'enregistrement national :

83 16069

⑤1 Int Cl³ : C 08 J 3/20; C 08 F 2/18, 6/24, 10/00; C 08 L
23/02, 23/08.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 octobre 1983.

③0 Priorité US, 8 novembre 1982, n° 06/440 154.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 11 mai 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : EL PASO POLYOLEFINS
COMPANY, constituée selon les lois de l'État de Dela-
ware. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Charles A. Trischman, Paula S. Weissber-
ger et Robert B. Steinert.

⑦3 Titulaire(s) :

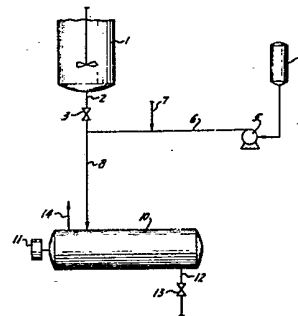
⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Perles polyoléfiniques renfermant un additif et leur procédé de production.

⑤7 L'invention a trait au domaine de la polymérisation.

Elle concerne un procédé de production d'une composition de polymères alpha-oléfiniques contenant un ou plusieurs additifs, procédé qui consiste à faire entrer en contact intime des perles d'une première polyoléfine avec un additif et une solution d'une seconde polyoléfine dans un solvant hydrocarboné; à évaporer le solvant dans au moins une zone d'évaporation 10 et à recueillir des perles revêtues de la seconde polyoléfine précipitée en mélange avec l'additif.

L'invention concerne également la composition polymérique obtenue par ce procédé.



FR 2 535 731 - A1

Des catalyseurs nouveaux, qui ont été mis au point récemment, se montrent beaucoup plus actifs que des catalyseurs classiques dans la polymérisation d'alpha-oléfines. En bref, ces catalyseurs sont formés d'un composant catalyseur qui est un halogénure de titane 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 de catalyseurs ont été décrits dans la littérature des brevets, 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, N° 4 149 990, N° 4 218 339, N° 4 220 554, N° 4 226 741 et N° 4 263 169.

Des catalyseurs de ces types fonctionnent correctement dans l'homopolymérisation et dans la copolymérisation d'alpha-oléfines ayant 2 à 18 atomes de carbone, notamment lorsque le procédé est mis en oeuvre dans des conditions de polymérisation en suspension, en utilisant un diluant hydrocarboné liquide qui peut être un monomère liquide, un hydrocarbure inerte ou un mélange de ces composés.

Les productivités obtenues avec ces catalyseurs nouveaux sont extrêmement grandes, les polymères obtenus contenant de si faibles quantités de catalyseur résiduel que l'opération classique de déminéralisation peut être omise.

D'autres améliorations de l'économie globale du procédé ont été réalisées par l'utilisation de catalyseurs consistant en halogénures de titane fixé sur un support de forme sphérique ou sphéroïdale, dans des polymérisations en suspension d'alpha-oléfines. Le polymère produit dans ces conditions a la forme de perles s'écoulant librement, ce qui évite la nécessité d'extruder le polymère à l'état fondu en pastilles avant l'expédition du produit à l'utilisateur. Toutefois, un inconvénient de l'élimination de l'étape d'extrusion à l'état fondu réside dans le fait qu'il devient extrêmement difficile d'incorporer de façon homogène l'un quelconque

des divers additifs qui peuvent être un composant avantageux du produit polymérique final sans recourir à une technique impliquant un maître-mélange formulé, technique qui est coûteuse.

5 La présente invention a donc pour objet l'obtention d'un produit polymérique nouveau contenant un additif, sous la forme de perles.

Un autre objet de l'invention est de trouver un procédé de production d'un polymère contenant un additif,
10 sous la forme de perles.

La figure unique du dessin annexé est un schéma de principe illustrant une forme de réalisation du procédé de l'invention.

Conformément à la présente invention, il est
15 proposé un polymère alpha-oléfinique contenant un additif qui est formé d'une perle interne d'une première polyoléfine à laquelle adhère un revêtement extérieur formé d'une seconde polyoléfine en mélange avec au moins un additif.

20 La perle de polymère interne est un polymère d'une ou plusieurs alpha-oléfines dont la molécule renferme 2 à 18 atomes de carbone. Des exemples représentatifs de polymères convenables sont le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1 etc., des copolymères
25 d'éthylène et de propylène, des copolymères de propylène et de butène-1, des interpolymères d'éthylène avec au moins une autre alpha-oléfine contenant 4 à 18 atomes de carbone dans la molécule, de préférence 4 à 8 atomes de carbone. Ce dernier groupe comprend les polyéthylènes
30 linéaires basse densité d'étude récente, dont les densités se situent normalement dans l'intervalle de 0,910 à environ 0,935.

La portion formée de résine du revêtement extérieur est une seconde polyoléfine ayant une solubilité
35 relativement grande dans des solvants hydrocarbonés, comparativement à celle de la résine constituant la perle interne. La différence essentielle de solubilités des résines peut être due au fait que les résines diffèrent

(a) par leur composition chimique, (b) par les proportions de monomères polymérisés, (c) par le poids moléculaire ou (d) par la teneur en structure isotactique. La seconde résine peut être un polymère d'une ou plusieurs alpha-oléfines dont la molécule comprend 2 à 18 atomes de carbone. Des exemples représentatifs de polymères convenables comprennent le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1 etc., des copolymères d'éthylène et de propylène, des copolymères de propylène et de butène-1, des inter-polymères d'éthylène avec au moins une autre alpha-oléfine contenant 4 à 18 atomes de carbone dans la molécule, de préférence 4 à 8 atomes de carbone. Le rapport en poids de la résine de revêtement (second polymère) à la résine constituant la perle interne (premier polymère) est généralement maintenu entre environ 0,5:100 et environ 10:100, de préférence entre environ 0,7:100 et environ 6:100.

L'additif peut consister en un ou plusieurs des divers composés habituellement incorporés à une résine polyoléfinique, tels que des anti-oxydants, des agents de désactivation des métaux, des agents de stabilisation à la chaleur et à la lumière, des lubrifiants, des agents anti-adhérence de contact et anti-statiques, des additifs de glissement, etc. Les additifs sont prévus en quantités dont on connaît l'efficacité pour leur fonction respective. En général, la concentration de ces additifs va d'environ 0,01 à environ 5 % sur la base du poids total des résines constituant la perle et le revêtement extérieur.

Le procédé de production des perles revêtues de la présente invention implique dans son ensemble la mise en contact intime de perles non revêtues de la première résine polyoléfinique avec un mélange de l'additif et d'une solution de la seconde résine polyoléfinique dans un solvant hydrocarboné, l'évaporation du solvant dans au moins une zone d'évaporation et la séparation des perles revêtues de la seconde résine précipitée, en mélange avec l'additif.

Le solvant hydrocarboné est avantageusement un solvant qui contient des hydrocarbures oléfiniques ou

paraffiniques qui s'évaporent dans les conditions de mise en oeuvre du procédé, dans la zone ou dans les zones d'évaporation. Des exemples d'hydrocarbures appréciés sont le propylène, le propane, le butène-1, le butane, 5 le pentène-1 et le pentane. Ces solvants hydrocarbonés oléfiniques et paraffiniques en C₆ et supérieurs peuvent aussi être utilisés si l'évaporation est conduite par exemple dans des conditions inférieures à la pression atmosphérique et/ou à des températures élevées, qui 10 doivent se situer au-dessous du point d'adhérence du polymère oléfinique pour éviter une agglomération des particules de polymère. Le point d'adhérence du polymère oléfinique est défini par la température à laquelle les surfaces des perles de polymère deviennent suffisamment 15 molles pour être collantes et pour tendre à adhérer les unes aux autres et à d'autres surfaces. La quantité de solvant hydrocarboné que l'on utilise dans le procédé n'est pas très déterminante du moment qu'elle est suffisante pour mouiller les perles. Ordinairement, le rapport 20 en poids du solvant aux polyoléfines totales est maintenu entre environ 2:98 et environ 80:20, de préférence entre environ 10:90 et 60:40.

Le solvant est avantageusement le même que le diluant liquide utilisé dans la préparation des perles 25 de polymère par des techniques de polymérisation en suspension. Dans un tel procédé, le polymère désiré de solubilité élevée est formé in situ dans le réacteur de polymérisation et il est présent à l'état dissous dans le diluant liquide. Après que l'effluent du réacteur 30 (contenant des perles solides d'un premier polymère et le diluant avec le second polymère dissous) a été déchargé par une vanne d'évacuation, les additifs désirés sont injectés dans le courant et dispersés avec les perles avant l'évaporation et la séparation du diluant. A mesure 35 que l'évaporation s'effectue, le polymère dissous précipite sous la forme d'un résidu qui encapsule les additifs avec les perles de polymère, en empêchant la séparation lors de manipulations subséquentes. L'additif peut être

introduit sous la forme d'une solution pouvant être pompée ou d'une suspension dans un véhicule convenable tel qu'une huile minérale, la vaseline, des hydrocarbures inertes etc. A titre de variante, on peut les ajouter directement avec
5 ou sans courant de balayage formé d'un diluant.

Le procédé de l'invention, dans une forme de réalisation préférée, est illustré sur la figure unique du dessin annexé qui est un schéma de principe de l'appli-
10 cation d'un revêtement d'additif adhérent à des perles de polymère, en l'occurrence des perles de copolymère d'éthylène et de butène-1 (polyéthylène linéaire basse densité).

Sur la figure unique du dessin annexé, le réacteur
15 1 est un récipient fonctionnant sous pression, équipé d'un agitateur, dont on n'a représenté que la partie inférieure d'évacuation. Dans le réacteur, de l'éthylène et du butène-1 sont copolymérisés en présence de butane à pression et à température élevées, de manière que le butane et le butène-1 soient présents en phase liquide
20 et servent donc tous deux de diluant dans le procédé. Un système catalyseur sphérique, par exemple celui qui est couvert par le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 953 414 précité, est utilisé pour la réaction. L'effluent de la réaction (suspension de diluant monomé-
25 rique, de perles de polymère solide et de polymère dissous) est continuellement déchargé par une conduite 2 et une vanne 3 abaissant la pression. Dans le récipient 4, les additifs désirés sont mélangés avec un véhicule liquide, par exemple une huile minérale, et le mélange est chargé
30 au moyen d'une pompe 5 par un conduit 6 dans la conduite 8 où il est mélangé intimement avec l'effluent du réacteur traversant la vanne 3 et déchargé dans la zone d'évaporation 10. Pour faciliter l'écoulement du mélange contenant l'additif dans la conduite 8, un courant de balayage
35 (par exemple du butane) peut éventuellement être introduit par la conduite 7. La zone d'évaporation 10 (dispositif de séchage) est avantageusement équipée d'un pignon d'entraînement 11 actionnant des pales, des bandes

hélicoïdales ou d'autres moyens (non représentés) pour l'agitation des perles et pour activer la vitesse d'évaporation. Les vapeurs sont éliminées par une conduite 14 et envoyées à un circuit de récupération/recyclage, tandis que des pastilles revêtues contenant des additifs encapsulés sont soutirées par une conduite 12 et une vanne 13 en vue d'un séchage ultérieur dans un autre récipient (non représenté).

L'exemple suivant est un exemple de mise en oeuvre de ce procédé.

Exemple 1

Le procédé de la présente invention a été mis en application dans des installations du type représenté sur le dessin, par introduction continue de 12,52 kg/h d'éthylène, 28,12 kg/h d'hydrocarbures en C₄ totaux (environ 34 moles % de butène-1, les portions restantes consistant en n-butane) et d'une composition de catalyseur formée de sphères d'halogénure de titane-halogénure de magnésium-triéthylaluminium dans un rapport molaire Al/Ti de 178 et en quantité suffisante pour qu'il y ait une productivité de 408 000 kg de polymère par kg de Ti métallique (teneur en Ti du composant catalyseur fixé sur son support, égale à environ 2,5 % en poids). De l'hydrogène a été introduit pour créer une pression absolue partielle d'environ 0,7 MPa, la pression manométrique du réacteur étant maintenue à 2,24 MPa et la température étant d'environ 60°C. La durée moyenne de séjour dans le réacteur a été d'environ 3 heures. Environ 41,3 kg/h d'effluent du réacteur ont été soutirés par la conduite 2 contenant environ 0,59 kg/h de copolymère éthylène-butène-1 dissous et 10,98 kg/h de perles de copolymère éthylène-butène-1 solide, la portion restante de l'effluent du réacteur étant principalement formée de butane utilisé comme diluant et de butène-1 comonomère.

Un mélange d'additifs contenant 3,3 % en poids d'anti-oxydant (de marque déposée "Irganox 1076", Ciba-Geigy), 4,4 % en poids d'additif de glissement

(marque déposée "Kemamide E" Witco), 22,3 % en poids d'additif anti-adhérence de contact (marque déposée "Celite White Mist", Johns Manville) dans 70 % en poids d'huile minérale (marque déposée "Primoil", Exxon) a été injecté au moyen d'une pompe "Ruska" 5 dans le conduit 8 à un débit d'environ 225 cm³/h juste en dessous de la vanne de décharge 3, qui a réduit la pression manométrique dans la conduite 8 à environ 0,105 MPa. Le mélange additif/effluent détendu instantanément a ensuite été introduit à environ 15,6°C dans le dispositif de séchage instantané (évaporateur) 10 où le produit solide a été recueilli et séché ensuite dans un second dispositif de séchage. Le produit final a été recueilli à une vitesse d'environ 11,57 kg/h.

Les perles ont été tamisées pour éliminer toute matière détachée et la teneur en additif a été analysée. Les échantillons sous forme de films de 25,4 µm d'épaisseur ont également été préparés à partir de la résine et les résultats sont indiqués sur le tableau en même temps que des résultats comparatifs obtenus sur des échantillons de résine non stabilisée provenant de la même opération de production.

TABLEAU

	<u>Résine</u>	<u>Non stabilisée</u>	<u>Stabilisée</u>
25	Additifs-ppm		
	; Anti-oxydant	-	550 (1)
	Agent anti-glissement	-	700 (1)
	Agent anti-adhérence de contact	-	3500
30	Propriétés physiques		
	Masse volumique, g/cm ³	1,1	1,1
	Indice de fusion, g/10 min	0,921	0,921
	Epaisseur, µm	25,4	25,4
	Adhérence de contact, g/mm	0,11	0
35	Coefficient de friction, g	0,266	0,203

(1) Valeur calculée

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif mais nullement limitatif et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Composition de polymères alpha-oléfiniques contenant un ou plusieurs additifs, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 une perle interne d'une première polyoléfine à laquelle adhère un revêtement externe d'une seconde polyoléfine en mélange avec au moins un additif, la seconde polyoléfine ayant une plus grande solubilité dans les solvants hydrocarbonés que la première polyoléfine.

10 2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la première polyoléfine est un polymère d'au moins une alpha-oléfine ayant 2 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, de préférence un interpolymère d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine contenant
15 4 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, notamment un interpolymère d'éthylène et de butène-1.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde polyoléfine est un polymère d'au moins une alpha-oléfine ayant 2 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, de préférence un interpolymère
20 d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine contenant 4 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, notamment un interpolymère d'éthylène et de butène-1.

4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids de la seconde polyoléfine à la première est maintenu entre 0,5:100 et environ 10:100, de préférence entre environ 0,7:100 et environ 6:100.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif est présent en quantités d'environ 0,01 à environ 5 % en poids sur la base du poids total de la première et de la seconde polyoléfine.
30

6. Procédé de production d'une composition de polymères alpha-oléfiniques contenant un ou plusieurs additifs, caractérisé en ce qu'il consiste :
35

à faire entrer en contact intime des perles d'une première polyoléfine avec un additif et une solution

d'une seconde polyoléfine dans un solvant hydrocarboné ; à évaporer le solvant dans au moins une zone d'évaporation (10) et à recueillir des perles revêtues de la seconde polyoléfine précipitée en mélange avec l'additif.

5
10
7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant hydrocarboné est choisi entre des hydrocarbures oléfiniques ou paraffiniques contenant 3 à 5 atomes de carbone dans leur molécule ou des mélanges de ces hydrocarbures, le rapport en poids du solvant aux polyoléfines totales étant de préférence maintenu entre environ 2:98 et environ 80:20.

15
20
8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la première polyoléfine est un polymère d'au moins une alpha-oléfine ayant 2 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, de préférence un interpolymère d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine contenant 4 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, notamment un interpolymère d'éthylène et de butène-1.

20
25
9. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la seconde polyoléfine est un polymère d'au moins une alpha-oléfine ayant 2 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, de préférence un interpolymère d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine contenant 4 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, notamment un interpolymère d'éthylène et de butène-1.

30
10. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport en poids de la seconde polyoléfine à la première est maintenu entre environ 0,5:100 et environ 10:100, de préférence entre environ 0,7:100 et environ 6:100.

35
11. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'additif est introduit en quantités allant d'environ 0,01 à environ 5 % sur la base du poids total de la première et de la seconde polyoléfine .

12. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les perles du premier polymère et la solution du second polymère dans un solvant hydrocarboné

ont été produites in situ dans un procédé de polymérisation en suspension utilisant ledit solvant hydrocarboné comme diluant, le premier et le second polymère étant de préférence des polymères d'au moins une alpha-oléfine ayant 2 à 18 atomes de carbone dans sa molécule, notamment des interpolymères d'éthylène et de butène-1 et le solvant hydrocarboné étant de préférence un mélange de butène-1 et de butane à l'état liquide.

