

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24 décembre 1982.

30 Priorité

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 29 juin 1984.

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

71 Demandeur(s) : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBON-  
NAGES SA. — FR.

72 Inventeur(s) : Bernard Levresse, Edmond Hilt et Karel  
Bujadoux.

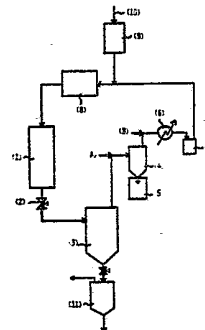
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Jean-Michel Lesne.

54 Procédé continu de fabrication d'homopolymères ou de copolymères de l'éthylène.

57 Le procédé, qui comprend une première étape de (co)polymérisation de l'éthylène à 180-320 °C sous 300-2 500 bars en présence d'un système catalytique de type Ziegler, une seconde étape de séparation, une troisième étape de recyclage des monomères non réagi et une quatrième étape de recompression, est caractérisé en ce que lors de ladite troisième étape, on introduit dans le courant de monomère(s) recyclé(s) au moins un composé choisi parmi les amides des acides organiques saturés ou insaturés comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, les polyalkylène polyols comprenant de 4 à 500 atomes de carbone, et les composés comportant au moins 2 fonctions époxydes, de masse moléculaire supérieure à environ 200. De préférence on introduit de 0,005 à 0,1 mole du composé choisi par tonne de monomère recyclé.

Ce procédé permet d'éviter la formation de polymères de haute masse moléculaire dans les circuits de recyclage.



La présente invention concerne un procédé continu de fabrication d'homopolymères ou de copolymères de l'éthylène.

Il est connu par le brevet français n° 2.202.899 d'homopolymériser l'éthylène et de copolymériser l'éthylène avec au moins une  $\alpha$ -oléfine, en  
5 continu, en présence d'un système catalytique de type Ziegler à température élevée et sous pression élevée.

L'installation utilisée comprend au moins un réacteur comprenant au moins une zone réactionnelle, au moins un séparateur, des circuits de recyclage de l'éthylène et le cas échéant des  $\alpha$ -oléfines (ci-après les  
10 monomères) n'ayant pas réagi vers un compresseur secondaire recevant d'autre part les monomères frais d'un compresseur primaire, et qui alimente le réacteur sous la pression de (co)polymérisation choisie.

Dans ce type de procédé des traces des composants du système catalytique peuvent être entraînées avec les gaz circulant dans les circuits  
15 de recyclage, provoquant dans lesdits circuits une (co)polymérisation des monomères recyclés. Il se forme ainsi des (co)polymères généralement de très basse masse moléculaire (inférieure à 2000) ayant, dans les conditions ordinaires de température et de pression, l'aspect d'huiles, de graisses ou de cires. Des pièges sont généralement prévus sur les circuits de recyclage  
20 de façon à y recueillir ces (co)polymères de très basse masse moléculaire. Cependant ces (co)polymères peuvent aussi se déposer sur la paroi intérieure des conduites de recyclage et leur masse moléculaire peut augmenter par suite du passage continu des gaz de recyclage contenant des traces des composants du système catalytique. Alors que les polymères de très basse  
25 masse moléculaire sont peu gênants car faciles à éliminer, les (co)polymères de plus haute masse moléculaire (supérieure à 2000) sont très gênants et peuvent entraîner une perte de charge dans l'installation et même conduire au bouchage des conduites de recyclage.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé qui provoque l'interruption de la croissance des  
30 polymères formés dans les circuits de recyclage, ne laissant subsister, le cas échéant, que des polymères de très faible masse moléculaire (par exemple comprise entre 500 et 2000), évitant ainsi les pertes de charge entre le séparateur et le compresseur secondaire et éventuellement le bouchage des  
35 conduites de recyclage.

La présente invention a pour objet un procédé continu de fabrication d'homopolymères de l'éthylène ou de copolymères de l'éthylène avec au moins une  $\alpha$ -oléfine comportant de 3 à 8 atomes de carbone, comprenant

successivement :

- a) une première étape de (co)polymérisation de l'éthylène à une température comprise entre 180 et 320°C, sous une pression comprise entre 300 et 2500 bars, en présence d'un système catalytique comprenant d'une part au moins un composé halogéné de métal de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique et d'autre part au moins un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organo-métalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique,
- b) une seconde étape de séparation du (co)polymère formé d'avec le(s) monomère(s) n'ayant pas réagi, sous une pression comprise entre 100 et 500 bars,
- c) une troisième étape de recyclage de(s) monomère(s) n'ayant pas réagi, et
- d) une quatrième étape de recompression jusqu'à la pression de (co)polymérisation
- caractérisé en ce que lors de ladite troisième étape, on introduit dans le courant de monomère(s) recyclé(s) au moins un composé choisi parmi les amides des acides organiques saturés ou insaturés comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, les polyalkylène-polyols comprenant de 4 à 500 atomes de carbone, et les composés comportant au moins 2 fonctions époxyde, de masse moléculaire supérieure à environ 200.

L' $\alpha$ -oléfine comportant de 3 à 8 atomes de carbone est choisie parmi le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, les méthylpentènes-1, l'heptène-1, l'octène-1 et leurs mélanges.

- On utilise avantageusement le propylène, le butène-1, l'hexène-1, les mélanges de propylène et de butène-1, de butène-1 et d'hexène-1.

- La première étape de (co)polymérisation de l'éthylène est mise en oeuvre dans au moins un réacteur comportant au moins une zone réactionnelle. On peut utiliser un ou des réacteurs autoclaves et/ou tubulaires. Afin de contrôler avec précision l'indice de fluidité du (co)polymère formé, il peut être avantageux d'effectuer la (co)polymérisation en présence de jusqu'à 2 % en moles d'un agent de transfert de chaînes, tel que l'hydrogène.

- Le système catalytique utilisé comprend d'une part au moins un composé halogéné de métal de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique qui peut être :

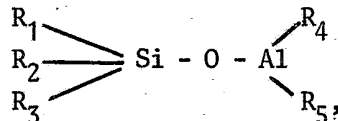
- du chlorure de titane violet  $TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3$ ,
- un composé de formule  $(TiCl_a)_x (MgCl_2)_y (AlCl_3)_z (RMgCl)_b$  dans laquelle  $2 \leq a \leq 3, y \geq 2, 0 \leq z \leq \frac{1}{3}$  et  $0 \leq b \leq 1$ , seul ou en mélange avec un composé de formule  $TiCl_3 (AlCl_3)_w (E, TiCl_4)_x$

- $0 \leq w \leq \frac{1}{3}$ ,  $0 \leq x \leq 0,03$  et E est un éther diisoamylique ou di n-butylique,
- le produit obtenu par mise en contact d'un composé complexe de magnésium comportant au moins un composé choisi parmi les monohalogénures de magnésium et les hydrures d'halogénomagnésium, et d'un halogénure de titane
  - 5 ou de vanadium dans lequel le métal a une valence non supérieure à 3,
  - un composé de formule  $(MX_a)_b (MgX_2)_c (RMgX)_d$ , dans laquelle M est un métal du groupe IVa ou Va de la Classification Périodique, X est un halogène, R est un radical hydrocarboné et  $2 \leq a \leq 3,5$ ,  $1 \leq b \leq 30$ ,  $1 < c \leq 8$  et  $0 \leq d \leq 10$ ,
  - 10 - un composé de formule  $(TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3)_x (MgX_2)_y$  dans laquelle M est un métal de transition des groupes Va et VIa de la Classification Périodique, X est un halogène,  $0,3 \leq x \leq 3$  et  $0 \leq y \leq 20$ ,
  - un composé formé de cristaux mixtes contenant  $TiCl_3$  (ou  $TiCl_2$ ),  $AlCl_3$  et d'autres chlorures métalliques tels que  $FeCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,
  - 15 - un composé de formule  $(MX_3)(\emptyset_n SiL_{4-n})_b$  dans laquelle M est un métal de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique,  $\emptyset$  est un noyau aromatique ou polyaromatique éventuellement substitué ayant de 6 à 15 atomes de carbone, L est soit un atome d'halogène, soit un groupe hydroxyle et  $1 \leq n \leq 3$ ,  $0,2 \leq b \leq 2$ , ledit composé étant le cas
  - 20 échéant associé à  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  et/ou un halogénure de métal du groupe VIII,
  - un composé de formule  $X_{m-n} M(OR)_n$  dans laquelle M représente un ou plusieurs métaux des groupes Ia, IIa, IIb, IIIb et VIIa de la Classification Périodique, X est un radical inorganique monovalent, R est un
  - 25 radical hydrocarboné monovalent, m est la valence de M et  $1 \leq n \leq m$ , mis en présence d'un dérivé halogéné d'un métal de transition des groupes IVa à VIa.

Le système catalytique comprend d'autre part au moins un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organo-métalliques des

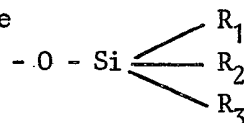
30 métaux des groupes I à III de la Classification Périodique, et qui peut être :

- un alkylaluminium, comme le triéthylaluminium, le tributylaluminium, le triisobutylaluminium, le trioctylaluminium,
- un chlorodialkylaluminium comme le chlorodiéthylaluminium,
- 35 - un dichloroalkylaluminium comme le dichloroéthylaluminium,
- un alkylsiloxalane de formule



$R_1, R_2, R_3, R_4$  étant des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de

carbone et  $R_5$  étant soit un radical hydrocarboné ayant de 1 à 10 atomes de carbone, soit un radical du type



- 5 - un composé à base de fluorure d'alkylaluminium et ayant pour formules  $(AlR_2F) (AlR_2X)_a$  ou bien  $(AlR_2F) (AlR_2H)_b (AlR_3)_c$ , dans lesquelles R est un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, X un halogène autre que le fluor,  $0,1 \leq a \leq 0,4$ ,  $0,1 \leq b \leq 0,4$  et  $0,05 \leq c \leq 0,2$ .

10 Le système catalytique peut être déposé sur un support inerte comprenant, par exemple, un ou plusieurs des composés suivants :  $MgCl_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ .

Les amides des acides organiques saturés utilisables selon l'invention sont par exemple le lauramide, le myristamide, le palmitamide, le stéaramide, l'arachidamide. Les amides des acides organiques insaturés  
15 utilisables selon l'invention sont par exemple l'oléamide, l'élaïdamide, l'érucamide, le brassidamide. Les polyalkylène-polyols utilisables selon l'invention sont par exemple les polyéthylène-glycols de masse moléculaire comprise entre 200 et 10 000, les polypropylène-glycols de masse moléculaire comprise entre 250 et 4 000, les cotélomères poly(éthylène-propylène)glycols,  
20 et leurs mélanges.

Les composés comportant au moins deux fonctions époxyde utilisables selon l'invention sont notamment l'huile de soja époxydée, les dérivés époxydiques d'esters d'acides organiques polyinsaturés, les dérivés époxydiques de composés à plusieurs noyaux aromatiques, tel le diglycidyléther  
25 du bisphénol A.

La quantité de composé utilisé selon l'invention est de préférence comprise entre 0,005 et 0,1 mole par tonne de monomères recyclés. Cette quantité peut être répartie en différents points du circuit de recyclage. Si l'on considère l'installation schématisée sur la figure unique en annexe  
30 où (1) est le réacteur de polymérisation, (2) la vanne de détente du réacteur, (3) le séparateur sous moyenne pression, (11) une trémie de séparation sous basse pression, (4) un cyclone standard monté sur un décanteur (5), (6) un réfrigérant, (7) un second décanteur, (8) le compresseur secondaire, (9) le compresseur primaire, (10) la conduite d'arrivée  
35 de(s) monomère(s) frais, les points d'introduction du ou des composés peuvent être situés en (A) et/ou (B).

Le composé peut être introduit soit à l'état pur, soit à l'état dilué, en solution ou en suspension dans un solvant inerte, par exemple un hydrocarbure saturé. Il est introduit par exemple de façon continue à  
40 l'aide de tout moyen approprié tel qu'une pompe haute pression.

Le procédé selon l'invention permet d'une part d'interrompre la croissance et/ou d'augmenter la fluidité des polymères fabriqués dans l'étape de recyclage des monomères et d'autre part de réduire le taux d'isomérisation du butène-1 (comonomère introduit dans le réacteur et/ou formé par dimérisation de l'éthylène) en butène-2 (composé indésirable qui ne copolymérise pas et s'accumule donc dans les circuits de recyclage des gaz). Le procédé selon l'invention présente donc un grand intérêt sur le double plan technique et économique.

Les exemples non limitatifs suivants ont pour but d'illustrer l'invention.

#### EXEMPLES 1 à 4

L'installation utilisée est schématisée sur la figure en annexe (décrite précédemment). Elle comprend un réacteur (1) autoclave à 3 zones dont les températures de fonctionnement sont respectivement de 210, 260 et 280°C. On copolymérise dans ce réacteur, sous une pression de 800 bars, un mélange de 60 % en poids d'éthylène et 40 % en poids de butène-1, en présence du système catalytique  $TiCl_3$ ,  $\frac{1}{3} AlCl_3$ ,  $VCl_3/3(C_2H_5)_3Al$  introduit dans les deux premières zones réactionnelles et en présence de 0,1 % en moles d'hydrogène de manière à obtenir un copolymère d'indice de fluidité (mesuré selon la norme ASIM D 1238-73) compris entre 1 et 1,5 dg/mm. Le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur est de 40 secondes. Le séparateur fonctionne normalement sous une pression de 250 bars.

On introduit (sauf pour l'exemple 1 comparatif) 0,027 mole, par tonne de mélange de monomères recyclés, du composé indiqué au tableau I, en chacun des points d'injection (A) et (B), c'est-à-dire au total 0,054 mole de composé par tonne de monomères recyclés.

Le stéaramide (exemple 2) est introduit en suspension à 50 g/litre dans l'huile de paraffine.

L'huile de soja époxydée (exemple 3) est un produit commercial STAVINOR<sup>®</sup> HS 39 introduit à l'état pur.

Le polyéthylène glycol (exemple 4) est un produit commercial EMKAPOL<sup>®</sup> 6000 (masse moléculaire 6000) introduit à l'état d'émulsion dans une coupe d'hydrocarbures  $C_{12}-C_{14}$ .

Le tableau I indique, en outre, l'indice de fluidité (IF) des graisses recueillies dans le cyclone (4) et dans le décanteur (7), le taux de butène-2 (TB2) en % en poids dans les gaz recyclés (taux mesuré à la sortie du décanteur (7)), la perte de charge PC (exprimée en bars) entre le séparateur (4) et l'aspiration du compresseur secondaire (8) au bout de 0,50, 100 et 200 heures de fonctionnement continu.

TABLEAU

Exemple	Composé	I F		TB2	P C			
		(4)	(7)		0 h	50 h	100 h	200 h
1	---	5	2	6	35	100	150	200
2	Stéaramide	50	25	4	40	40	45	50
3	Huile de soja époxydée	15	8	3	35	40	50	60
4	Polyéthylène glycol 6000	20	8	3	35	40	50	60

REVENDEICATIONS

1. Procédé continu de fabrication d'homopolymères de l'éthylène ou de copolymères de l'éthylène avec au moins une  $\alpha$ -oléfine comportant de 3 à 8 atomes de carbone, comprenant successivement :

- 5 a) une première étape de (co)polymérisation de l'éthylène à une température comprise entre 180 et 320°C, sous une pression comprise entre 300 et 2500 bars, en présence d'un système catalytique comprenant d'une part au moins un composé halogéné de métal de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique et d'autre part au moins un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organo-métalliques des
- 10 métaux des groupes I à III de la Classification Périodique,
- b) une seconde étape de séparation du (co)polymère formé d'avec le(s) monomère(s) n'ayant pas réagi, sous une pression comprise entre 100 et 500 bars,
- c) une troisième étape de recyclage de(s) monomère(s) n'ayant pas réagi, et
- 15 d) une quatrième étape de recompression jusqu'à la pression de (co)polymérisation

caractérisé en ce que lors de ladite troisième étape, on introduit dans le courant de monomère(s) recyclé(s) au moins un composé choisi parmi les amides des acides organiques saturés ou insaturés comprenant de 12 à 22

20 atomes de carbone, les polyalkylènepolyols comprenant de 4 à 500 atomes de carbone, et les composés comportant au moins 2 fonctions époxyde, de masse moléculaire supérieure à environ 200.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité dudit composé est comprise entre 0,005 et 0,1 mole par tonne de

25 monomère(s) recyclé(s).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé est choisi parmi l'érucamide, l'oléamide et le stéaramide.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé

30 en ce que le polyalkylènepolyol est le polyéthylèneglycol de masse moléculaire comprise entre 200 et 10.000.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyalkylènepolyol est le polypropylèneglycol de masse moléculaire comprise entre 250 et 4 000.

35 6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyalkylènepolyol est un copolymère séquencé comprenant des motifs éthylèneglycol et des motifs propylèneglycol.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé comportant au moins 2 fonctions époxyde est l'huile de

40 soja époxydée.



FIGURE UNIQUE

