

DESCRIPTION

Titre : **Utilisation d'au moins un perester pour amorcer la polymérisation ou la copolymérisation d'éthylène sous haute pression**

5 La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par les peresters, tels que définis ci-après, pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire sous haute pression de l'éthylène.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation de polyéthylène, notamment des polyéthylènes à basse densité (LDPE), ou d'un copolymère d'éthylène, 10 notamment les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères (méth)acryliques d'éthylène, les copolymères à base d'éthylène et d'au moins une alpha- ou alpha-oméga oléfine, les copolymères à base d'éthylène et de monoxyde de carbone, les copolymères à base d'éthylène et de comonomères anhydrides cycliques insaturés, comprenant une étape de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène 15 sous haute pression en présence d'au moins un peroxyde choisi dans le groupe constitué par les peresters, tels que définis ci-après.

La présente invention est aussi relative à une composition comprenant au moins un monomère oléfinique et au moins un peroxyde choisi dans le groupe constitué par les peresters, tels que définis ci-après.

20 Les polyéthylènes à basse densité (encore appelés LDPE) et les copolymères de l'éthylène sont généralement préparés dans un réacteur autoclave ou tubulaire sous haute pression, par introduction en continu d'éthylène, d'un ou plusieurs comonomères éventuels et d'un ou plusieurs initiateurs, tels que les peroxydes organiques, qui sont le plus souvent dilués dans un solvant organique. La pression à l'intérieur du réacteur est 25 généralement comprise entre 500 et 5000 bars tandis que la température, lors de l'initiation de la réaction, varie la plupart du temps de 80°C à 250°C. La température maximale de réaction est typiquement comprise entre 120°C et 350°C. Les initiateurs de polymérisation peuvent être injectés dans une ou plusieurs zones réactionnelles du réacteur.

30 La recherche de gain de production, et par conséquent de rationalisation des coûts, tout en conservant une bonne fiabilité du procédé mis en œuvre est une préoccupation constante des producteurs de polyéthylène et de copolymère de l'éthylène. En particulier,

il est important de mettre au point un procédé permettant la fabrication de polyéthylène ou de copolymères de l'éthylène qui présente une productivité élevée, accompagnée d'une rationalisation adaptée des coûts de production, tout en conservant une bonne fiabilité.

5 Ces recherches d'amélioration lors de la mise en œuvre de ce type de procédé sont d'autant plus importantes que les polyéthylènes et les copolymères d'éthylène sont intéressants commercialement car ils peuvent être utilisés dans des domaines d'application variés en raison de leur compatibilité avec de nombreux autres polymères ou résines.

Ainsi les polyéthylènes de basse densité sont couramment utilisés pour la fabrication de films dans le domaine de l'emballage ou de flaconnages souples.

10 En outre, les copolymères d'éthylène peuvent être utilisés dans la fabrication de câbles, de compositions adhésives thermofusibles, de films d'emballage multicouches ou de mélanges maîtres. Ils peuvent être également utilisés comme modifiant choc dans la préparation de polymères tels que les polyamides et polyesters pour les secteurs de l'électronique et de l'automobile.

15 Les peroxydes organiques classiquement utilisés peuvent être des composés capables d'amorcer une réaction de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures élevées, dite de hautes températures. Ces peroxydes organiques sont notamment le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle, vendu sous la dénomination commerciale Luperox®
20 270, le peracétate de tert-butyle, vendu sous la dénomination commerciale Luperox® 7, ou encore le perbenzoate de tert-butyle, vendu sous la dénomination commerciale Luperox® P.

La substitution, pour raison de suspicion de production de benzène en LDPE, de l'initiateur de haute température perbenzoate de tert-butyl (vendu sous le nom de
25 Luperox® P, et ayant pour numéro de CAS 614-45-9), par l'initiateur non aromatique tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate (Luperox® 270, CAS 13122-18-4) se heurte depuis de nombreuses années à sa médiocre efficacité radicalaire qui se traduit par une consommation spécifique pouvant excéder 30% dans certains cocktails d'initiateurs. Des initiateurs non aromatiques pouvant se décomposer dans la plage opérationnelle de
30 températures du Luperox® P ont pu être proposés, tels que le Luperox® 220, le Luperox® 520, le Luperox® 7 avec respectivement l'inconvénient de pouvoir générer du méthyl tert-butyl éther (MTBE), toxique dans le procédé LDPE, de limiter la présence de di-

teralkylperoxyde, qui est susceptible d'initier une polymérisation hors réacteur, ou d'inconvénients de manipulation (odeur et classification toxique par inhalation) et de risque de corrosion des installations.

Il existe donc un besoin de trouver un peroxyde non aromatique ne présentant pas ces inconvénients et d'efficacité significativement supérieure à celle du peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle.

Lors de la mise en œuvre d'un procédé de préparation du polyéthylène ou d'un copolymère d'éthylène, il est classique d'injecter un peroxyde organique ou un assemblage de peroxydes organiques (communément appelé un cocktail de peroxydes organiques) dans une ou plusieurs zones réactionnelles d'un réacteur afin de réaliser la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire sous haute pression de l'éthylène. En particulier, il est connu d'injecter dans plusieurs zones réactionnelles d'un réacteur un assemblage de peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène dans différentes gammes de température, par exemple dans une gamme de températures allant de 160°C à 240°C et dans une gamme de températures allant de 240°C à 280°C. Ce type de système d'amorceurs peroxydiques contenant un amorceur plus réactif que les autres présente l'avantage de couvrir une large plage de températures d'initiation de la réaction de polymérisation ou de copolymérisation de l'éthylène.

Ainsi l'un des objectifs de la présente invention est de proposer un composé ou une association de composés capable d'amorcer la réaction de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression de manière fiable en réduisant la quantité consommée d'amorceur(s) au cours de la réaction par rapport aux peroxydes organiques classiquement utilisés dans l'art antérieur.

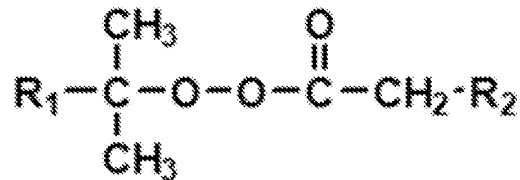
En d'autres termes, il existe un réel besoin de substituer efficacement tout ou partie des peroxydes organiques classiquement utilisés lors de la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression par un système contenant un ou plusieurs amorceurs, facile à stocker, manipuler et/ou transporter, qui est susceptible de réduire la consommation spécifique d'amorceur(s) engagé(s) dans la réaction de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire.

En particulier, l'un des objectifs de la présente invention est de proposer un système contenant un ou plusieurs amorceurs pour la polymérisation ou la

copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression afin d'améliorer la productivité et la rationalisation des coûts de production d'un procédé de préparation du polyéthylène ou d'un copolymère à base d'éthylène.

La présente invention a notamment pour objet l'utilisation d'au moins un peroxyde organique, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s), choisi dans le groupe constitué par les peresters de formule (I) suivante :

[Chem 1]



Formule (I) dans laquelle :

R₁ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, non aromatique, en C₁-C₁₀,

R₂ représente un groupement alkyle, linéaire, en C₁-C₁₆ ;

pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

Le peroxyde organique selon l'invention est notamment utilisé, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s), pour amorcer la polymérisation ou la copolymérisation de l'éthylène par voie radicalaire sous haute pression.

En d'autres termes, l'invention propose d'utiliser un système initiateur peroxydique composé d'un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s), dont au moins un peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué par les peresters de formule (I), pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, notamment pour amorcer la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

Le peroxyde organique tel que défini ci-avant, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s), a pour avantage d'amorcer efficacement la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression afin de produire du polyéthylène ou un copolymère à base d'éthylène.

5 Ainsi l'utilisation du peroxyde organique selon l'invention permet de substituer efficacement tout ou partie des peroxydes organiques classiquement utilisés dans l'art antérieur pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

10 Par ailleurs, le peroxyde organique selon l'invention présente également l'avantage de disposer d'une température de décomposition exothermique autoaccélérée supérieure à 50°C ce qui lui permet d'être stocké, transporté et manipulé à température ambiante.

15 En outre, le système initiateur peroxydique selon l'invention permet de diminuer la consommation spécifique en amorceur(s) pour une zone d'injection donnée, que ce soit la consommation du peroxyde organique, tel que défini ci-avant, lorsqu'il est utilisé seul, ou que ce soit la consommation globale du mélange de peroxydes organiques contenant le peroxyde organique tel que défini ci-avant et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s).

20 Plus généralement, la consommation spécifique du peroxyde organique selon l'invention, lorsqu'il est utilisé seul, et la consommation spécifique globale d'une association de peroxydes organiques à base du peroxyde organique selon l'invention et du ou des peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) sont diminuées au cours de la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression par rapport aux peroxydes organiques utilisés dans l'art antérieur.

25 Par conséquent, le peroxyde organique selon l'invention ou le système contenant un tel peroxyde organique présente un intérêt économique lié à la limitation des coûts de production de polyéthylène ou de copolymère(s) à base d'éthylène et un intérêt environnemental lié à la limitation des risques de production des composés organiques volatils issus de la dégradation du ou des peroxyde(s) organique(s) mis en œuvre.

30 Par « consommation spécifique en amorceur(s) », on entend au sens de la présente invention la quantité en kilogramme d'amorceur nécessaire pour réaliser une tonne de

polymère (résine). La consommation spécifique en amorceur(s) peut également être exprimée en grammes d'amorceur(s) par kilogramme de polymère obtenu.

5 De plus, le système initiateur peroxydique selon l'invention permet de couvrir une large plage de températures d'initiation de la polymérisation ou de la copolymérisation radicalaire de l'éthylène.

10 L'invention concerne également un procédé de préparation de polyéthylène ou d'un copolymère de l'éthylène comprenant une étape de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression en présence d'au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par les peresters de formule (I), seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s).

La présente invention est aussi relative à une composition comprenant :

- (i) au moins un monomère oléfinique,
- (ii) au moins un perester de formule (I) tel que défini ci-dessus, et
- (iii) éventuellement au moins un peroxyde organique additionnel, distinct

15 du peroxyde (ii).

La composition permet de réduire la consommation spécifique en amorceur(s) par rapport aux peroxydes organiques classiquement utilisés dans la préparation de polyéthylène ou de copolymère(s) d'éthylène.

20 La composition selon l'invention permet de conduire après polymérisation à du polyéthylène ou un copolymère à base d'éthylène.

La composition selon l'invention est donc polymérisable ou susceptible de polymériser.

25 Par « haute pression », on entend au sens de la présente invention, une pression supérieure à 50 MPa. De préférence, la pression varie de 500 bars (50 Mpa) à 3000 bar (300 Mpa), préférentiellement de 1200 bars (120 Mpa) à 3000 bars (300 Mpa).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

L'expression « au moins un » est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

Peroxyde organique

5 Comme indiqué précédemment, l'invention se rapporte à l'utilisation d'un ou plusieurs peresters répondant à la formule (I) précédemment décrite pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

Par « non-aromatique », on entend au sens de la présente invention que R_1 ne comprend pas de cycle aromatique.

En d'autres termes, R_1 représente un groupement alkyle aliphatique en C_1 - C_{10} .

10 De préférence, dans la formule (I), R_1 représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, non aromatique, en C_1 - C_6 , encore plus préférentiellement en C_1 - C_5 , mieux encore en C_1 - C_4 , encore plus préférentiellement en C_1 - C_3 .

Avantageusement, dans la formule (I), R_1 représente un groupement alkyle, linéaire, en C_1 - C_6 , encore plus préférentiellement en C_1 - C_5 , mieux encore en C_1 - C_4 , encore
15 préférentiellement en C_1 - C_3 , plus préférentiellement en C_1 - C_2 , encore préférentiellement est un groupement $-CH_3$.

Avantageusement, dans la formule (I), R_2 représente un groupement alkyle linéaire en C_2 - C_{16} .

20 De préférence, dans la formule (I), R_2 représente un groupement alkyle linéaire en C_2 - C_{11} , plus préférentiellement en C_3 - C_{11} , encore plus préférentiellement en C_5 - C_{10} , encore plus préférentiellement en C_5 - C_6 , et encore préférentiellement en C_6 .

Avantageusement, dans la formule (I) :

- R_1 représente un groupement alkyle, linéaire, en C_1 - C_3 , plus préférentiellement en C_1 - C_2 , encore préférentiellement est un groupement CH_3 , et
 - R_2 représente un groupement alkyle linéaire en C_2 - C_{11} , plus préférentiellement en C_3 - C_{11} , encore plus préférentiellement en C_5 - C_{10} , encore plus préférentiellement en C_5 - C_6 , et encore préférentiellement en C_6 .
- 25

Le ou les peresters selon l'invention est ou sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-amylperoxy-n-heptanoate, les tert-hexylperoxy-n-heptanoates, les tert-heptylperoxy-n-heptanoates, les tert-octylperoxy-n-heptanoates, le tert-butylperoxy-n-octanoate, le tert-amylperoxy-n-octanoate, les tert-hexylperoxy-n-octanoates, les tert-heptylperoxy-n-octanoates, les tert-octylperoxy-n-octanoates et leurs mélanges.

De préférence, le ou les peresters selon l'invention est ou sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-amylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, le tert-amylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement, le ou les peresters selon l'invention est ou sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement est un tert-butylperoxy-n-octanoate.

Les peresters selon l'invention est ou sont notamment obtenus à partir de la réaction entre les hydroperoxydes de tert-alkyle et les halogénures d'acide, en particulier les chlorures d'acide, notamment en présence d'un ou plusieurs agents alcalins.

De préférence, les peresters selon l'invention est ou sont notamment obtenus à partir de la réaction entre les hydroperoxydes de tert-butyle ou de tert-amyle et les halogénures d'acide, de préférence les chlorures d'acides, en particulier les chlorures de n-heptanoyle ou de n-octanoyle.

De préférence, le ou les peresters selon l'invention a (ou ont) une température de demi-vie à 1 heure, dénotée HLT 1h, supérieure ou égale à 110°C.

La "température de demi-vie à 1 heure" est la température à laquelle la moitié du peroxyde s'est décomposée en 1 heure. En d'autres termes, il s'agit de la température à laquelle une perte de la moitié de la teneur en oxygène actif du peroxyde se produit après 1 heure.

La température de demi-vie à 1 heure, dénotée HLT 1h, des peresters selon l'invention est de préférence mesurée dans une solution d'isododécane.

De préférence, les peresters selon l'invention ont une température de demi-vie à 1 heure, dénotée HLT 1h, inférieure ou égale à 130°C.

De préférence, les peresters selon l'invention ont une température de demi-vie à 1 heure, comprise entre 110°C à 130°C, encore de préférence comprise entre 115°C à 125°C.

5 Les peresters selon l'invention peuvent présenter en outre une température de décomposition auto-accélérée (SADT) supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 60°C.

On entend par « température de décomposition autoaccélérée » (aussi appelée Self Accelerating Decomposition Temperature en langue anglaise et notée SADT) la température la plus basse à laquelle se produit une réaction incontrôlée, c'est-à-dire une
10 décomposition auto-accélérée dans son emballage. De préférence, cette décomposition auto-accélérée est mesurée dans un emballage 25kg en HDPE. En d'autres termes, la température de décomposition autoaccélérée représente la température à laquelle le processus chimique entraînant la décomposition incontrôlée, éventuellement accompagné de phénomènes d'auto-combustion et d'explosion, débute. La température de
15 décomposition autoaccélérée est par exemple mesurée selon la norme UN H.3 du Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies, 7^e édition révisée de 2019.

Avantageusement, les peresters selon l'invention présentent une température de demi-vie à 1 heure (HLT 1h) supérieure ou égale à 115°C et une température de
20 décomposition auto-accélérée (SADT) supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 60°C.

De préférence, les peresters selon l'invention répondent à la formule (I) dans laquelle R₂ représente un groupement alkyle linéaire en C₂-C₇, en particulier en C₅ ou C₆, et présentent une température de demi-vie à 1 heure (HLT1h) allant de 115°C à 125°C.

25 Avantageusement encore, le ou les peresters selon l'invention est ou sont issus de matières premières biosourcés.

Par « biosourcés », on entend au sens de la présente invention que le ou les peresters est ou sont issus de composés d'origine végétale et/ou animale, de préférence végétale.

30 Le ou les peresters selon l'invention peu(ven)t comprendre une teneur en carbone biosourcé, c'est-à-dire d'origine végétale et/ou animale, notamment d'origine végétale,

d'au moins 20% en poids, de préférence d'au moins 50% en poids, encore préférentiellement 100% en poids, par rapport au poids total des carbones présents dans le composé perester.

5 Avantageusement, le ou les peresters selon l'invention peu(ven)t comprendre une teneur en carbone issu de matières premières renouvelables supérieure ou égale à 50% en poids, de préférence allant de 55 à 70% en poids, encore de préférence allant de 60 à 65% en poids, par rapport au poids total des carbones présents dans le composé perester.

10 La teneur en ^{14}C est sensiblement constante depuis l'extraction des matières premières renouvelables, jusqu'à la fabrication du copolymère selon l'invention et même jusqu'à la fin de vie de l'objet fabriqué en ledit copolymère.

Par conséquent, la présence de ^{14}C dans un matériau, et ce, quelle qu'en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules le constituant, à savoir qu'elles proviennent de matières premières renouvelables et non de matériaux fossiles.

15 La quantité de ^{14}C dans un matériau peut être déterminée par l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis).

20 Cette norme comporte trois méthodes de mesure du carbone organique issu de matières premières renouvelables, dénommé en langue anglaise « biobased carbon ». Les proportions indiquées pour le perester de l'invention sont de préférence mesurées selon la méthode par spectrométrie de masse ou la méthode par spectrométrie à scintillation liquide décrite dans cette norme, et tout préférentiellement par spectrométrie de masse.

25 Ces méthodes de mesure évaluent le rapport des isotopes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans l'échantillon et le comparent à un rapport des isotopes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans un matériau d'origine biologique donnant le 100% standard, afin de mesurer le pourcentage de carbone organique de l'échantillon.

De préférence, le ou les peresters selon l'invention est ou sont liquides à température ambiante, c'est-à-dire à une température allant de 21°C à 30°C.

30 Système initiateur peroxydique

Comme indiqué précédemment, la présente invention propose l'utilisation d'un système initiateur peroxydique, c'est-à-dire contenant au moins un peroxyde organique, tel que défini précédemment, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s).

5 Le système initiateur peroxydique peut être soit le peroxyde organique, tel que défini précédemment, utilisé seul, ou une association du peroxyde organique et d'un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s) tel(s) que défini(s) ci-après.

Le système initiateur peroxydique permet d'amorcer la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

10 Par « association », on entend au sens de la présente invention que le au moins un peroxyde organique, tel que défini précédemment, se trouve en mélange avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s) dans une même formulation, ou que ledit au moins un peroxyde organique et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) se trouvent dans des formulations distinctes.

15 En d'autres termes, on entend « par association » que le au moins un peroxyde organique, tel que défini précédemment, et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) appartiennent à un même système global d'amorceurs capable d'assurer la polymérisation ou la copolymérisation par voie radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

20 Cela signifie que le au moins un peroxyde organique, tel que défini précédemment, et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s) participent globalement à la polymérisation ou la copolymérisation par voie radicalaire de l'éthylène sous haute pression en fonction de leur température d'initiation de la réaction et qu'ils ne se trouvent pas nécessairement formulés dans la même composition.

25 Ainsi le peroxyde organique, tel que défini précédemment, peut par exemple être injecté en un point d'un réacteur tandis que le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) peu(ven)t être injecté(s) en un autre point du réacteur.

Selon un mode de réalisation, le peroxyde organique, tel que défini précédemment, se trouve en mélange avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s), i.e. formulés dans une même composition. Dans ce cas,

30

l'association correspond à un mélange du au moins un peroxyde organique selon l'invention et d'un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s).

Peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s)

5 Conformément à un mode de réalisation, le au moins un peroxyde organique selon l'invention est utilisé en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s) afin de couvrir une gamme de température d'initiation de la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression plus étendue que celle obtenue avec le peroxyde organique selon l'invention utilisé seul.

10 Par « peroxyde organique additionnel distinct », on entend que le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) est ou sont structurellement distinct(s) du peroxyde organique selon l'invention choisi dans le groupe des peresters tel que défini ci-avant.

De préférence, le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) est ou sont choisis dans le groupe constitué par les peroxydes organiques capables d'amorcer la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures allant de 110°C à 320°C.

Ainsi le système initiateur peroxydique peut comprendre un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s), tel(s) que défini(s) précédemment, et un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) choisi(s) dans le groupe constitué par :

- les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de basses températures, allant jusqu'à moins de 160°C (c'est-à-dire strictement inférieure à 160°C), de préférence choisis dans le groupe constitué par : le di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate, le tertbutyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate, le 1,1,3,3-tetramethylbutyl peroxyneodecanoate, le di-sec-butyl peroxydicarbonate, le dibutyl peroxydicarbonate, et le di-n-butyle peroxydiacycle, encore préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate et le tert-butylperoxyneodecanoate ;

30

5 - les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de températures moyennes, allant de 160°C à moins de 240°C (c'est-à-dire strictement inférieure à 240°C), de préférence choisi dans le groupe consistant en : le tert-butylperoxy-2-éthylhexanoate, le tert-amylperoxy-2-éthylhexanoate et le tert-amyle peroxy isobutyrate;

10 - les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de hautes températures, allant de 240°C à moins de 280°C, de préférence choisis dans le groupe constitué par : le tert-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate, le tert-amyl peroxy-3,5,5 trimethylhexanoate, le tert-butylperoxybenzoate, le tert-amylperoxybenzoate, le tert-butyl peroxyacetate, et le 2,2-di(tert-butylperoxy)butane, encore préférentiellement choisi dans le groupe constitué
15 par le tert-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate et le tertbutylperoxybenzoate ;

20 - les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de très hautes températures, à partir de 280°C, de préférence de 280°C à 320°C, de préférence choisis dans le groupe constitué par : le di-tert-butyl peroxide, le di-tert-amyl peroxide et le 3,6,9-triethyl-3,6,9,-trimethyl-1,4,7-triperoxonane.

25 En d'autres termes, conformément à ce mode de réalisation, le système initiateur peroxydique couvre une gamme de températures d'initiation de la réaction par voie radicalaire de l'éthylène sous haute pression allant de 110°C à 320°C.

De préférence, le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) est ou sont choisis dans le groupe constitué par :

30 - les peroxydes ayant une température de demi-vie, à 1h, inférieure à la température de demi-vie à 1h du perester tel que défini précédemment, ou, dans le cas de plusieurs peresters tels que définis précédemment, du perester ayant la température de demi-vie à 1h la plus basse parmi les peresters, et

- 5
- les peroxydes ayant une température de demi-vie, à 1h, supérieure à la température de demi-vie à 1h du perester tel que défini précédemment, ou, dans le cas de plusieurs peresters tels que définis précédemment, du perester ayant la température de demi-vie à 1h et à pression atmosphérique la plus haute parmi les peresters
 - des mélanges de ceux-ci.

De préférence, le système initiateur peroxydique comprend:

- 10
- un perester de formule (I) choisi dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-amylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, le tert-amylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement, le ou les peresters selon l'invention est ou sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement est un tert-butylperoxy-n-octanoate,
 - 15
 - le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (tel que le Luperox® 26), et
 - le perpivalate de tert-butyle (tel que le Luperox® 11).

En effet, un tel système d'initiateurs conduit à de bons résultats en matière de gain sur la consommation spécifique globale des amorceurs engagés dans la réaction radicalaire de l'éthylène.

- 20
- Conformément à ce mode de réalisation, le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) est ou sont différent(s) des peresters décrits précédemment.

Le système d'initiateurs est de préférence formulé dans la même composition.

Plus préférentiellement, le système initiateur peroxydique est une composition comprenant :

- 25
- un perester de formule (I) choisi dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-amylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, le tert-amylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement, le ou les peresters selon l'invention est ou sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement est un
 - 30
 - tert-butylperoxy-n-octanoate,

- le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 26), et
- le perpivalate de tert-butyle (Luperox® 11).

Solvant

Le peroxyde organique selon l'invention et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) peuvent être dilués dans un solvant ou un mélange de solvants. Le ou les solvants peuvent être choisis dans le groupe constitué par les alcanes en C₆-C₂₀ et les alpha-oléfinés en C₄-C₁₂. De préférence, le ou les solvants est ou sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes en C₆-C₂₀, notamment en C₈-C₁₄, de préférence en C₁₂. De préférence, lorsque ledit solvant ou mélange de solvants est présent, le ratio peroxyde organique (ou ledit système d'initiateurs peroxydiques) par rapport au(x) solvant(s) est d'au moins 1 :1 ; de préférence d'au moins 3 :2, encore préférentiellement 7 :3.

Utilisation

Comme indiqué ci-avant, le peroxyde organique selon l'invention est utilisé, seul ou association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s), pour la préparation du polyéthylène ou d'un copolymère d'éthylène, de préférence du polyéthylène.

De préférence, le peroxyde organique selon l'invention est utilisé, seul ou association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s), pour la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

Procédé

La présente invention concerne également un procédé de préparation de polyéthylène ou d'un copolymère de l'éthylène comprenant une étape de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression en présence d'au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par les peresters de formule (I), tels que décrits ci-avant, seuls ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s) tel(s) que défini(s) précédemment.

Le peroxyde organique selon l'invention, seul ou en association avec le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s), est ou sont généralement présent(s) en une quantité massique allant de 20 à 1000 ppm par rapport à la quantité massique d'éthylène.

De plus, le peroxyde organique selon l'invention et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) sont préférentiellement dilués dans un solvant ou un mélange de solvants. Le ou les solvants peuvent être choisis dans le groupe constitué par les alcanes en C₆-C₂₀ et les alpha-oléfinés en C₄-C₁₂. De préférence, le ou les solvants est ou sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes en C₆-C₂₀, notamment en C₈-C₁₄, de préférence en C₁₂.

La polymérisation ou la copolymérisation par voie radicalaire peut être effectuée dans un réacteur autoclave ou tubulaire.

La température de réaction est généralement comprise entre 120°C et 350°C.

Comme expliqué précédemment, la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène est amorcée à une température pouvant aller de 160°C à 250°C, de préférence de 160°C à 190°C.

La polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène se déroule à une pression de 500 bar (50 MPa) à 3000 bar (300 MPa) et de préférence de 1200 bar (120 MPa) à 3000 bar (300 MPa).

Le peroxyde organique selon l'invention, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s), peut être injecté en un point ou en plusieurs points d'un réacteur. Ainsi le système initiateur peroxydique selon l'invention peut être injecté en une fois ou en plusieurs fois dans un réacteur.

Lorsque le système initiateur peroxydique selon l'invention est injecté en plusieurs points d'un réacteur, on parle d'un réacteur multi-zones, de préférence un réacteur autoclave multi-zones ou un réacteur tubulaire multi-zones.

Plus particulièrement, dans le cas d'une association injectée en plusieurs points du réacteur, le peroxyde organique selon l'invention pourra être utilisé en concentrations croissantes dans les différentes formulations. De cette façon, le peroxyde organique selon l'invention peut être formulé dans plusieurs formulations à base de peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) tel(s) que défini(s) précédemment à différentes concentrations afin d'optimiser la conversion de l'éthylène dans le réacteur. Ces différentes formulations peuvent être injectées dans plusieurs points d'un réacteur.

En outre, dans le cas d'une injection en plusieurs points du réacteur d'une association de peroxyde organique telle que décrite précédemment (i.e. injection

5 multiples), le peroxyde organique selon l'invention peut être injecté en un point du réacteur et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) tel(s) que décrit(s) ci-avant peu(ven)t être injecté(s) en un ou d'autres points du réacteur. Dans ce cas, le peroxyde organique selon l'invention et le ou les peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) tel(s) que décrit(s) ci-avant ne sont pas formulés dans la même composition mais appartiennent au même système initiateur peroxydique afin d'assurer l'ensemble de la polymérisation ou copolymérisation de l'éthylène.

10 Lorsqu'un réacteur tubulaire est utilisé, l'introduction du mélange de l'éthylène et éventuellement du ou des comonomères est effectuée de préférence en tête du réacteur tubulaire. Le peroxyde organique selon l'invention ou l'association de peroxydes organiques peut être injecté à l'aide d'une pompe haute pression en tête du réacteur, après l'endroit d'introduction du mélange de l'éthylène et du ou des comonomère(s).

15 Le mélange de l'éthylène et du ou des comonomères éventuels peut être injecté en au moins un autre point du réacteur, cette injection est elle-même suivie d'une nouvelle injection du peroxyde organique selon l'invention ou d'une association de peroxydes organiques tels que définis précédemment, on parle alors de technique d'injection multipoint. Lorsque la technique d'injection multipoint est utilisée, l'association est préférentiellement injectée de manière telle que le rapport pondéral de l'association injectée en entrée de réacteur sur la totalité de l'association injectée est compris entre 10 et 90%.

20 D'autres procédés de polymérisation ou copolymérisation haute pression tubulaire utilisables sont par exemple ceux décrits dans US2006/0149004 A1 ou dans US2007/0032614 A1.

25 On peut également utiliser un réacteur autoclave pour réaliser la polymérisation ou la copolymérisation haute pression radicalaire de l'éthylène et des comonomères éventuels. Un réacteur autoclave consiste généralement en un réacteur cylindrique dans lesquels est placé un agitateur. Le réacteur peut être séparé en plusieurs zones reliées entre elles en série.

30 De préférence, le procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre dans un réacteur autoclave, notamment dans un réacteur multi-zones.

Avantageusement, le temps de séjour dans le réacteur est compris entre 30 et 120 secondes.

Le peroxyde organique selon l'invention, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s), est également injecté dans cette
5 première zone réactionnelle lorsque la zone réactionnelle atteint une température comprise entre 150°C et 200°C.

Au cours de la réaction, la température peut être comprise entre 150°C et 320°C, car la réaction est exothermique. Si le réacteur est un réacteur multizone, le flux d'éthylène et de comonomères éventuels n'ayant pas réagi ainsi que le polymère formé passent alors
10 dans les zones réactionnelles suivantes.

Dans chaque zone réactionnelle, de l'éthylène, des comonomères éventuels et des initiateurs peuvent être injectés, à une température d'initiation comprise entre 160°C et 190°C. La température des zones après l'initiation est comprise entre 150°C et 320°C.

Le copolymère de l'éthylène est préférentiellement choisi dans le groupe
15 constitué par les copolymères d'éthylène et d'acrylate(s), les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), les copolymères à base d'éthylène et d'un ou plusieurs monomères alpha ou alpha-oméga oléfine(s), les copolymères à base d'éthylène et de monoxydes de carbone, les copolymères à base d'éthylène et de comonomères anhydrides cycliques insaturés.

Le copolymère d'éthylène et d'acrylate comprend au moins un motif issu de l'éthylène et au moins un motif issu d'un acrylate.
20

L'acrylate est notamment choisi dans le groupe constitué par les (méth)acrylates d'alkyles, en particulier les (méth)acrylates d'alkyles en C₁-C₃₀, les (méth)acrylates d'arylalkyles, les alcanols (méth)acrylates, tel que le méthacrylate d'hydroxyéthyle et les
25 (méth)acrylates comportant un groupement époxy.

Les groupements alkyles et arylalkyles peuvent être linéaires ou ramifiés et comporter de 1 à 30 atomes de carbones, de préférence de 1 à 24 atomes de carbones.

Les groupements alkyles et arylalkyles peuvent également contenir des fonctions éther ou thioéther.

De préférence, les (méth)acrylates d'alkyles sont choisis dans le groupe constitué par l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de n-heptyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de n-heptyle, le méthacrylate de n-octyle, et leurs mélanges.

De préférence, les (méth)acrylates comportant un groupement époxy sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de glycidyle et leurs mélanges.

De manière avantageuse, l'acrylate est choisi dans le groupe constitué par les (méth)acrylates d'alkyles, en particulier les (méth)acrylates d'alkyles en C₁-C₃₀, et plus particulièrement les (méth)acrylates d'alkyles en C₁-C₂₄.

De manière plus avantageuse, l'acrylate est choisi dans le groupe constitué par l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, ou leurs mélanges, notamment l'acrylate de butyle.

De préférence, le procédé selon l'invention a pour but de préparer le polyéthylène de faible densité (LDPE) ou un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).

Encore plus préférentiellement, le procédé selon l'invention a pour but de préparer du polyéthylène, de préférence le polyéthylène de faible densité (LDPE).

L'invention se rapporte également au polymère ou copolymère d'éthylène obtenu par le procédé ci-dessus.

Composition

La présente invention concerne également une composition comprenant :

- (i) au moins un monomère oléfinique,
- (ii) au moins un peroxyde choisi dans le groupe constitué par les peresters de formule (I), tels que décrits précédemment, et
- (iii) éventuellement au moins un peroxyde organique additionnel, distinct du peroxyde (ii), tel que décrit précédemment.

La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs comonomère(s) susceptible(s) de copolymériser avec l'éthylène par voie radicalaire sous haute pression.

De préférence, les comonomères sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acides carboxyliques insaturés (ou leurs sels), les anhydrides d'acides carboxyliques, les esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle ou le pivalate de vinyle, les alpha-oléfinés tels que le propène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène et le 4-méthyl-1-pentène, les acides carboxyliques insaturés tels que l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique et l'acide fumarique, les dérivés d'acides (méth)acryliques tels que le (méth)acrylonitrile et l'amide de (méth)acrylique, les éthers de vinyle tels que le vinyle méthyle éther et le vinyle phényle éther et les composé aromatiques vinyliques tels que le styrène et l'alpha-méthyle styrène, ou leurs mélanges.

Plus préférentiellement, le ou les comonomères sont choisis parmi les esters d'acides carboxyliques insaturés (ou leurs sels), les esters vinyliques et leurs mélanges.

Les esters d'acides carboxyliques insaturés sont de préférence choisis dans le groupe constitué par les (méth)acrylates d'alkyles, en particulier les (méth)acrylates d'alkyles en C₁-C₂₄, et les (méth)acrylates comportant un groupement époxy.

De préférence, les (méth)acrylates d'alkyles sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de n-heptyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de n-heptyle et le méthacrylate de n-octyle.

Plus préférentiellement, le ou les comonomères sont choisis dans le groupe constitué par les esters vinyliques, notamment l'acétate de vinyle.

La composition selon l'invention permet de conduire à un polyéthylène ou un copolymère à base d'éthylène.

Par « au moins un monomère oléfinique », on entend que la composition comprend au moins des monomères d'éthylène, et éventuellement d'autres comonomères tels que définis ci-dessus.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1Préparation du tert-butylperoxy-n-heptanoate

- 5 Dans un réacteur en verre équipé d'une double enveloppe, d'un condenseur et d'un système d'agitation, on mélange 74g d'une solution d'hydroperoxyde de tert-butyle (70%) avec 116g d'une solution de potasse (30%) à une température de 5-10°C. Puis on additionne 70g de chlorure d'acide n-heptanoïque (99.7%) à cette solution de manière contrôlée afin de maintenir la température entre 5°C et 10°C. Après 45 min de réaction à 5-10°C on monte la température
- 10 à 20-25°C pendant 15 min. Après réaction, on laisse décanter les deux phases. La phase organique est lavée avec une solution de soude (10%), puis une solution de métabisulfite de sodium (10%), puis avec de l'eau. On récupère 67g d'une solution de tert-butylperoxy-n-heptanoate.

Préparation du tert-butylperoxy-n-octanoate

- 15 Dans un réacteur en verre équipé d'une double enveloppe, d'un condenseur et d'un système d'agitation, on mélange 41g d'une solution d'hydroperoxyde de tert-butyle (70%) avec 62g d'une solution de potasse (30%) à une température de 5-10°C. Puis on additionne 39g de chlorure d'acide n-octanoïque (99.7%) à cette solution de manière contrôlée afin de maintenir la température entre 5°C et 15°C. Puis on laisse réagir à 5°C pendant 100 min. Après réaction,
- 20 on laisse décanter les deux phases. La phase organique est lavée avec une solution de soude (10%), puis une solution de métabisulfite de sodium (10%), puis avec de l'eau. On récupère 43g d'une solution de tert-butylperoxy-n-octanoate.

Peroxydes organiques testés

- 25 Dans l'exemple suivant, une polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression a été réalisée, d'une part, avec le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle (Luperox ® 270), appelé peroxyde de référence, et, d'autre part, avec le tert-butylperoxy-n-heptanoate, appelé peroxyde (1), et avec le tert-butylperoxy-n-octanoate, appelé peroxyde (2).

- Dans cet exemple comparatif, le peroxyde de référence a été remplacé poids pour poids
- 30 par le peroxyde (1) ou par le peroxyde (2).

Protocole expérimental

Dans un réacteur discontinu et agité haute pression de type autoclave d'un volume de 435ml, l'éthylène est injecté jusqu'à atteindre une pression de 1800 bars, soit environ 207g. L'agitation est de 1000 tr/min (tours par minute). La température initiale a été établie à la
5 température de paroi du réacteur à 170°C à l'aide de crayons chauffants placés dans les parois du réacteur.

Les peroxydes organiques (peroxyde (1), peroxyde (2) et peroxyde de référence) sont respectivement dilués dans de l'heptane avant d'être injectés dans le réacteur.

Un agent de transfert, le propionaldéhyde est également utilisé de façon à limiter les
10 masses moléculaires et l'encrassement du réacteur.

Ainsi chaque peroxyde organique (peroxyde (1), peroxyde (2) et le peroxyde de référence) est dilué dans de l'heptane et le propionaldéhyde en amont du réacteur et à basse température, afin de ne pas initier la réaction avant l'entrée dans le réacteur. Chaque mélange est alors injecté dans le réacteur à l'aide d'une pompe haute pression. La polymérisation est
15 déclenchée dès l'injection du peroxyde à une température initiale de 170°C.

Au cours de la réaction de polymérisation radicalaire, la courbe de développement thermique, qui suit l'introduction de chaque peroxyde dans le réacteur et correspond à l'exotherme de polymérisation de l'éthylène, est déterminée. La courbe exotherme de correspond à la cinétique de la réaction radicalaire.

20 La courbe d'exotherme passe par un maximum de température, appelé température maximale atteinte notée Tmax.

La Tmax ainsi que la vitesse à laquelle cette Tmax est atteinte pour un dosage donné sont déterminées.

La réaction se déroule jusqu'à ce que la température finale revienne au même niveau de
25 valeur que la température initiale.

Le réacteur est alors dépressurisé et la résine récupérée pour une mesure de la consommation spécifique en peroxyde organique.

Résultats

Atteinte de la Tmax

Dans les conditions opératoires mentionnées ci-avant (Température initiale = 170°C et Pression = 1800 bars), les Tmax observées pour les trois peroxydes organiques, tert-butylperoxy-n-heptanoate, tert-butylperoxy-n-octanoate et le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 270), et pour une concentration respective en ppm poids relative au monomère éthylène de 14,3, 14,3, et 16,3 ppm poids relatif sont atteintes respectivement en :
5 13,8 s, 14,0 s et 13,2 s.

Consommation spécifique

La consommation spécifique des peroxydes organiques est également mesurée pour deux polymérisations radicalaires utilisant des dosages identiques et permettant d'atteindre
10 pour chacun desdits peroxydes organiques, la température maximale Tmax de 231°C, toujours avec température initiale égale à 170°C.

[Tableau 1]

Consommation spécifique globale en peroxydes organiques				
Peroxydes organiques	Tmax en °C	Peroxydes injectés (total en ppm poids de peroxydes)	Consommation spécifique en g peroxyde pur/kg LDPE	Gain en consommation spécifique %
Luperox®270	231	16,3	0,300	36
tert-butylperoxy-n-heptanoate	231	14,3	0,190	
Tert-butylperoxy-n-octanoate	231	14,3	0,180	40

Conformément à cet exemple, on constate que la production de LDPE dans le cas de l’usage d’un seul initiateur permet un gain de consommation spécifique de l’ordre de 36% en peroxyde organique avec le peroxyde (1) et de l’ordre de 40% en peroxyde organique avec le peroxyde (2) par rapport au peroxyde de référence (Luperox® 270).

Exemple 2

Peroxydes organiques testés

Dans l’exemple suivant, une polymérisation radicalaire de l’éthylène sous haute pression a été réalisée, avec trois assemblages de peroxydes organiques contenant respectivement un peroxyde de milieu de gamme de températures opérationnelles (peroxyde (1) ou peroxyde (2) ou peroxyde de référence de l’exemple 1) associé à un peroxyde organique plus réactif et un autre peroxyde organique moins réactif tel que définis ci-avant.

Les trois polymérisations radicalaires de l’éthylène sous haute pression ont donc été mises en œuvre avec les systèmes initiateurs peroxydiques suivants :

- assemblage ternaire 1 : le tert-butyle peroxy-pivalate (Luperox® 11) le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 26) et le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 270),

5 - assemblage ternaire 2 : le tert-butyle peroxy-pivalate (Luperox® 11), le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 26) et le tert-butylperoxy-n-heptanoate,

- assemblage ternaire 3 : le tert-butyle peroxy-pivalate (Luperox® 11), le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (Luperox® 26) et le tert-butylperoxy-n-octanoate.

10 Le ratio massique des trois peroxydes (Luperox®11M75/Luperox®26/Luperox® 270, Luperox®11M75/Luperox®26/tert-butylperoxy-n-heptanoate et Luperox®11M75/Luperox®26/tert-butylperoxy-n-octanoate) a été de 2 :1 :1.

15 Seul le Luperox® 11 a été utilisé dans une forme commerciale diluée pour raison de sécurité, à 75% dans le phlegmatisant isododécane, sous la présentation commerciale Luperox® 11M75, les autres peroxydes étant disponibles non dilués. Le ratio massique du système Luperox®11/Luperox®26/Luperox®270 exprime alors un ratio pondéral entre matières actives peroxydiques non diluées de 1,5 :1 :1 respectivement, ce qui correspond au mélange 2 :1 :1 en poids de Lup11M75/Lup26/Lup270.

20 Protocole expérimental

Les deux polymérisations radicalaires ont été réalisées dans le même réacteur discontinu que celui de l'exemple 1.

25 Toutefois, la température initiale de la charge d'éthylène sous 1800 bars a été établie à la température initiale plus basse de 145°C grâce à l'assemblage ternaire dont le peroxyde organique le plus réactif autorise à travailler à une température initiale plus basse que dans l'exemple 1.

30 Comme dans l'exemple 1, les assemblages ternaires ont été testés à même dosage global en peroxydes organiques dans un premier temps pour juger de la cinétique (examen de la rampe de montée de l'exotherme réactionnelle et Tmax atteinte en fonction du temps).

Consommation spécifique

5 La consommation spécifique des quantités globales de peroxydes impliqués dans les deux assemblages ternaires a été mesurée, à trois températures maximales Tmax, soit de 232°C, soit de 240°C, et 245°C, avec une température initiale de 145°C pour chacun des assemblages.

[Tableau 2]

Consommation spécifique globale en peroxydes organiques				
Cocktail de peroxydes	Tmax en °C	Somme des peroxydes injectés (en ppm poids de peroxydes)	Consommation spécifique en g peroxydes /kg LDPE	Gain en consommation spécifique de peroxydes %
Luperox®11M75/ Luperox®26/ Luperox®270	232	53,4	0,655	/
Luperox®11M75/ Luperox®26/ tert-butylperoxy-n-heptanoate	232	50,3	0,589	10
Luperox®11M75/ Luperox® 26/ tert-butylperoxy-n-octanoate	232	36,0	0,411	37

Luperox®11M75/ Luperox®26/ Luperox®270	240	74,5	0,803	/
Luperox®11M75/ Luperox®26/ tert-butylperoxy-n- heptanoate	240	51,1	0,515	36
Luperox®11M75/ Luperox®26/ tert- butylperoxy-n- octanoate	240	43,3	0,496	38

Luperox®11M75/ Luperox®26/ Luperox®270	245	86,6	0,883	/
Luperox®11M75/ Luperox®26/ tert-butylperoxy-n- heptanoate	245	71,0	0,710	19
Luperox®11M75/ Luperox®26/ tert- butylperoxy-n- octanoate	245	49,7	0,554	37

Conformément à cet exemple, on constate que la production de LDPE profite d'un gain de consommation spécifique du cocktail global de 10 à 38% en peroxydes avec

le tert-butylperoxy-n-heptanoate ou le tert-butylperoxy-n-octanoate par rapport au Luperox® 270.

Exemple 3

5 Peroxydes organiques testés

Dans l'exemple suivant, une polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression a été réalisée, d'une part, avec le tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate (Luperox® 26), appelé peroxyde (3) et, d'autre part, avec le tert-butylperoxy-n-octanoate, appelé peroxyde (2).

10 Dans cet exemple comparatif, le peroxyde (3) a été remplacé poids pour poids par le peroxyde (2) afin de voir la différence entre l'isomère ramifié et l'isomère linéaire.

Protocole expérimental

Les deux polymérisations radicalaires ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1.

Consommation spécifique

15 La consommation spécifique des peroxydes organiques est également mesurée pour deux polymérisations radicalaires utilisant des dosages identiques et permettant d'atteindre pour chacun desdits peroxydes organiques, la température maximale Tmax de 231°C, toujours avec température initiale égale à 170°C.

[Tableau 3]

Consommation spécifique globale en peroxydes organiques				
Peroxydes organiques	Tmax en °C	Peroxydes injectés (total en ppm poids de peroxydes)	Consommation spécifique en g peroxyde pur/kg LDPE	Gain en consommation spécifique %
Luperox® 26	231	15,6	1,662	/

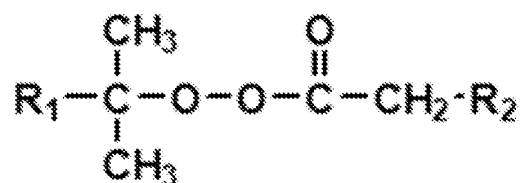
tert-butylperoxy-n-octanoate	231	15,4	0,220	86
------------------------------	-----	------	-------	----

Conformément à cet exemple, on constate que la production de LDPE dans le cas de l'usage d'un seul initiateur permet un gain de consommation spécifique de l'ordre de 86% en peroxyde organique avec le peroxyde (2), isomère linéaire, par rapport au peroxyde (3) (Luperox® 26), isomère ramifié.

5

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un peroxyde organique, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) organique(s) additionnel(s) distinct(s), choisi dans le groupe
5 constitué par les peresters de formule (I) suivante :
[Chem 1]



Formule (I) dans laquelle :

- 10
- R₁ représente un groupement alkyle, linéaire, ou ramifié, non aromatique, en C₁-C₁₀,
 - R₂ représente un groupement alkyle, linéaire, en C₁-C₁₆;

15 pour la polymérisation ou la copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans la formule (I), R₁ représente un groupement alkyle, linéaire, en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₅, plus préférentiellement en C₁-C₄, encore plus préférentiellement en C₁-C₃, plus
20 préférentiellement en C₁-C₂, encore préférentiellement est un groupement -CH₃.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que, dans la formule (I), R₂ représente un groupement alkyle, linéaire, en C₂-C₁₁, plus préférentiellement en C₃-C₁₁, encore plus préférentiellement en C₅-C₁₀, plus préférentiellement en C₅-C₆,
25 et encore préférentiellement en C₆.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les peresters est ou sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-amylperoxy-n-heptanoate, les tert-hexylperoxy-n-heptanoates, les tert-heptylperoxy-n-heptanoates, les tert-octylperoxy-n-heptanoates, le tert-butylperoxy-n-octanoate, le tert-amylperoxy-n-octanoate, les tert-hexylperoxy-n-octanoates, les tert-heptylperoxy-n-octanoates, les tert-octylperoxy-n-octanoates, , et leurs mélanges de préférence au moins un perester choisi dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-n-heptanoate, le tert-butylperoxy-n-octanoate, et leurs mélanges, encore préférentiellement est un tert-butylperoxy-n-octanoate.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les peresters a (ou ont) une température de demi-vie à 1 heure (HLT 1h) supérieure ou égale à 110°C.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les peresters a (ou ont) une température de décomposition auto-accélérée (SADT) supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 60°C.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les peroxyde(s) additionnel(s) est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par :
- les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de basses températures, allant jusqu'à moins de 160°C, de préférence choisis dans le groupe constitué par : le di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate, le tertbutyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate, le 1,1,3,3-tetramethylbutyl peroxyneodecanoate, le di-sec-butyl le peroxydicarbonate, le dibutyl peroxydicarbonate, et le di-n-butyle peroxydiacycle, encore préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate et le tert-butylperoxyneodecanoate ;

- 5

- les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de températures moyennes, allant de 160°C à moins de 240°C, de préférence choisis dans le groupe consistant en : le tert-butylperoxy-2-éthylhexanoate, le tert-amylperoxy-2-éthylhexanoate et le tert-amyle peroxy isobutyrate;
- 10

- les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de hautes températures, allant de 240°C à moins de 280°C, de préférence choisis dans le groupe constitué par : le tert-butylperoxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le tert-amylperoxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le tert-butylperoxybenzoate, le tert-amylperoxybenzoate, le tert-butyl peroxyacetate, et le 2,2-di(tert-butylperoxy)butane, encore préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le tert-butylperoxy-3,5,5-triméthylhexanoate et le tertbutylperoxybenzoate ;
- 15

- les peroxydes organiques capables d'amorcer la réaction radicalaire de l'éthylène sous haute pression dans une gamme de températures dite de très hautes températures, à partir de 280°C, de préférence de 280°C à 300°C, de préférence choisis dans le groupe constitué par : le di-tert-butyl peroxide, le di-tert-amyl peroxide et le 3,6,9-triethyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane.
- 20

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
- 25

9. Procédé de préparation de polyéthylène ou d'un copolymère de l'éthylène comprenant une étape de polymérisation ou de copolymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression en présence d'au moins un peroxyde organique, tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, seul ou en association avec un ou plusieurs peroxyde(s) additionnel(s) distinct(s) tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1 et 7.
- 30

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation ou de copolymérisation est mise en œuvre en injectant le peroxyde, tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, seul ou association avec un ou plusieurs peroxyde(s) additionnel(s) distinct(s) tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1 et 7, en un point ou en plusieurs points d'un réacteur.

- 5 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le copolymère de l'éthylène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'acrylate(s), les copolymères à base d'éthylène et d'au moins une alpha- ou alpha-oméga oléfine, les copolymères à base d'éthylène et de monoxydes de carbone, les copolymères à base d'éthylène et de comonomères anhydrides cycliques insaturés.
- 10 12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il s'agit de la préparation de polyéthylène, de préférence le polyéthylène de basse densité.
- 15 13. Composition comprenant :
(i) au moins un monomère oléfinique,
(ii) au moins un peroxyde choisi dans le groupe constitué par les peresters tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et
(iii) éventuellement au moins un peroxyde additionnel, distinct du peroxyde (ii), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 7.