ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1007503A3

NUMERO DE DEPOT : 09300978

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 18 Juillet 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 20 Septembre 1993 à 11H10 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, sur base de la demande divisionnaire issue de la demande initiale n° 9200412 déposée en date du 04/05/92, pour : POLYMERES DU PROPYLENE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 18 Juillet 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Polymères du Propylène

La présente invention a pour objets des polymères du propylène présentant à la fois une faible isotacticité et une excellente coulabilité ainsi que des compositions comprenant ces polymères et des articles façonnés les contenant.

Il est connu d'obtenir des polymères du propylène par polymérisation en phase gazeuse, au moyen d'un système catalytique comprenant un constituant solide à base de trichlorure de titane et un activateur à base d'un composé organométallique. Cependant, en raison de la nature des systèmes catalytiques habituellement utilisés, ces polymères du propylène sont en général fortement isotactiques, et donc assez rigides, ce qui n'est pas toujours souhaitable, notamment dans des applications d'emballage ou exigeant une bonne résistance aux chocs.

Ainsi, dans le brevet BE-A-551276 (Montecatini & Ziegler), l'utilisation d'un système catalytique à base de $TiCl_3$ conjointement au triéthylaluminium (TEAL) conduit, par polymérisation en phase gazeuse, à l'obtention de polypropylène fortement cristallin.

Dans le brevet BE-A-773888 (BASF), on obtient par polymérisation en phase gazeuse au moyen d'un autre système catalytique à base de $TiCl_3$ et de TEAL, du polypropylène présentant une isotacticité inférieure. Ces polypropylènes sont toutefois obtenus au prix d'une activité médiocre, d'une morphologie hétérogène des poudres, et généralement de problèmes de collage, surtout lorsqu'ils présentent une faible isotacticité. Or, il est clair qu'une faible activité a notamment comme conséquence une teneur importante en résidus catalytiques, ce qui peut exclure certaines applications exigeant des résines de grande pureté.

En résumé, les polymères du propylène de faible rigidité connus jusqu'ici, présentent de nombreux inconvénients tels que :

- une teneur élevée en résidus catalytiques due à la faible activité catalytique des systèmes qui lui ont donné naissance ;
- la difficulté d'ajuster l'indice d'isotacticité jusqu'à de faibles valeurs ;
- la difficulté d'obtenir des résines présentant à la fois une faible isotacticité et une bonne coulabilité (problèmes de collage) ;
- la difficulté d'obtenir des copolymères incorporant une proportion élevée d'éthylène sans provoquer également des problèmes de collage ;
- la difficulté d'obtenir des grains de polymère de morphologie externe contrôlable (diamètre moyen, distribution granulométrique, forme, etc.).

On a maintenant trouvé que des polymères du propylène de faible isotacticité et d'excellente coulabilité pouvaient aisément être obtenus en phase gazeuse au moyen de systèmes catalytiques particuliers.

Plus particulièrement, on a maintenant trouvé que des copolymères à blocs constitués :

- d'une part de blocs d'homopolymère faiblement isotactique du propylène (tel que décrit ci-dessus) ou de copolymère statistique contenant au moins 90 % de propylène, et
- d'autre part de blocs d'un copolymère statistique propylène-éthylène qui, lorsque l'on vise une bonne résistance aux chocs, contient de préférence environ 40 à 60 % en poids d'éthylène,

étaient particulièrement peu rigides et présentaient un bon comportement au choc.

Une caractéristique des polymères selon la présente invention est leur faible isotacticité due à une incorporation moins stéréospécifique du propylène dans les chaînes polymériques. Un premier avantage de ces polymères est donc que l'indice d'isotacticité minimal que l'on peut maintenant atteindre est significativement plus faible que les valeurs obtenues avec les systèmes catalytiques connus.

Un deuxième avantage de ces polymères est leur morphologie contrôlée et leur excellente coulabilité. Cet avantage est

particulièrement sensible pour les copolymères à teneur élevée en comonomère. Ainsi, les copolymères à blocs peuvent être relativement riches (jusqu'à 70 % en poids) en blocs de copolymère statistique, lequel constitue généralement, surtout lorsque, dans le cas particulier de copolymères propylène-éthylène, la proportion d'éthylène y est d'environ 50 %, un produit amorphe et collant susceptible de provoquer le blocage des réacteurs de polymérisation.

Un troisième avantage est que les polymères selon la présente invention peuvent présenter, lorsqu'ils sont obtenus en l'absence d'agents de transfert tels que l'hydrogène, de très hautes masses moléculaires. De tels polymères appelés par la suite plus simplement UHMW PP sont obtenus avec une activité très élevée et ce principalement par rapport aux cas où des agents de transfert sont présents.

Un quatrième avantage des polymères selon l'invention est qu'ils contiennent très peu de résidus catalytiques tels que le titane. Par ailleurs, leur teneur en chlore est également réduite.

Un cinquième avantage de l'invention est que leur morphologie peut, dans le cas où ils sont obtenus au départ de catalyseurs déposés sur un support minéral, être contrôlée par un choix adéquat du support. Ceci permet d'optimiser leur granulométrie et ainsi leur comportement en fluidisation dans le procédé phase gazeuse.

Enfin, les polymères obtenus par les procédés selon l'invention présentent une enthalpie de fusion fortement réduite, ce qui en facilite la mise en oeuvre, ainsi qu'une bonne transparence, ce qui peut être avantageux dans certaines applications telles que l'emballage.

A cet effet, la présente invention concerne des polymères du propylène présentant à la fois une faible rigidité et une excellente coulabilité, propriétés jusqu'ici considérées comme contradictoires pour les polymères du propylène.

La présente invention concerne plus particulièrement des copolymères à blocs constitués de deux ou plusieurs blocs

distincts de composition différente, chaque blocs consistant en un homopolymère ou en un copolymère statistique du propylène et d'éthylène. Les copolymères à blocs selon la présente invention contiennent d'environ 10 à 70 % en poids de blocs de copolymère statistique du propylène et présentent une coulabilité inférieure à 1 s et d'un module de flexion d'environ 100 à 600 MPa.

Le premier bloc de ces copolymères à blocs peut notamment être un bloc d'homopolymère du propylène présentant une isotacticité mesurée par RMN d'environ 87 % à environ 60 % et d'une coulabilité inférieure à 1 s. Ce premier bloc peut également être un copolymère statistique du propylène contenant au moins 90 % de propylène. Son isotacticité est de préférence d'environ 85 % à environ 65 %. Son module de flexion est généralement d'environ 600 à 800 MPa.

Le second bloc des copolymères selon l'invention est, lorsque l'on vise une bonne résistance aux chocs, de préférence un copolymère statistique contenant environ 40 à 60 % en poids d'éthylène.

Les copolymères à blocs selon l'invention contiennent le plus souvent au moins 50 % en poids de propylène.

Dans le cadre de la présente invention, on définit la coulabilité des polymères par le temps que mettent 100 g de polymère à s'écouler au travers d'un entonnoir standardisé de 500 cm^3 dont l'inclinaison des parois est de 15° (norme ASTM-D-1895). Le fait que les copolymères selon l'invention présentent une coulabilité inférieure à 1 s est le reflet de leur excellente morphologie.

La présente invention concerne également des copolymères du propylène tels que définis ci-avant et qui présentent en outre masse moléculaire très élevée, généralement supérieure à 10^6 g/mole. La répartition des masses moléculaires (Mw/Mn) (rapport entre les moyennes en poids et en nombre des masses moléculaires) de ces polymères peut atteindre des valeurs d'au moins 8 et même des valeurs d'environ 10 et plus, jusqu'à environ 12. Le fait que les polymères ainsi obtenus soient faiblement isotactiques leur confère une ouvrabilité satisfaisante malgré leur masse moléculaire très élevée.

Les polymères selon la présente invention présentent une flexibilité et une résilience élevées, ainsi qu'une bonne tenue à la chaleur. On peut leur appliquer toutes les techniques connues de mise en oeuvre de matières plastiques, telles que l'extrusion, l'injection, le soufflage, le moulage par compression, le calandrage, etc.

Leur flexibilité et leur résilience, sont atteintes intrinsèquement, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter des quantités importantes de plastifiants. Pour ce dernier point comme pour la mise en oeuvre thermomécanique en général, la faible enthalpie de fusion des résines de l'invention constitue un avantage important. Par ailleurs, l'excellente morphologie interne et externe de ces poudres en facilite la manipulation et le stockage, ainsi que l'additivation.

Ces propriétés remarquables ouvrent aux polymères de la présente invention des domaines d'application qui restaient jusqu'ici quasiment inaccessibles aux polymères du propylène, et même à d'autres résines. Parmi ces applications, on peut citer, de façon non limitative : les emballages souples, les films étirés et scellables, les éléments destinés à absorber les chocs, qu'il s'agisse de pièces entières telles que des pare-chocs d'automobile ou de revêtements, appliqués par exemple sur des tableaux de bord d'automobiles ; les éléments insonorisants, l'isolation de câbles électriques, les tuyaux souples en tous genres, des applications médicales ou hygiéniques, pour les quelles leur effet barrière vis-à-vis de l'eau et leur discrétion au froissement sont particulièrement avantageux, et bien d'autres encore.

Il est également possible d'incorporer les polymères de la présente invention à des matrices composées d'autres résines pour obtenir des compositions biphasiques ou polyphasiques. Il est ainsi possible de rendre plus résistantes au choc des matrices polymériques relativement rigides.

En ce qui concerne les PP de très haute masse moléculaire mentionnés plus haut, l'un de leurs principaux avantages est que, malgré leur très haute masse moléculaire, leur faible rigidité

contribue néanmoins à leur assurer une ouvrabilité satisfaisante.

On peut encore choisir d'incorporer aux polymères et compositions décrits ci-dessus une ou plusieurs charges classiques, par exemple des matériaux inorganiques tels que du carbonate de calcium, des renforts fibreux tels que des fibres de verre, des particules conductrices de l'électricité, des pigments, etc.

Les polymères selon la présente invention peuvent aisément être obtenus par polymérisation en phase gazeuse au moyen de systèmes catalytiques comprenant un solide catalytique à base de $TiCl_3$ et un cocatalyseur organométallique, dans lesquels le cocatalyseur est un composé organoaluminique non-halogéné et le solide catalytique est du trichlorure de titane complexé obtenu par traitement thermique, en présence d'un agent d'activation halogéné, du matériau liquide résultant de la mise en contact de $TiCl_4$, prétraité par un composé électrodonneur, avec une composition (C) correspondant à la formule générale

$$Al\ R_p\ (Y)_q\ X_{3-(p+q)} \qquad (I)$$

dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné,
- Y représente un groupement choisi parmi -OR', -SR' et -NR'R" dans lesquels R' et R" représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- X représente un halogène,
- p est un nombre quelconque tel que $0 < p < 3$ et
- q est un nombre quelconque tel que $0 < q < 3$, la somme p+q étant telle que $0 < p+q \leq 3$.

Dans les systèmes catalytiques utilisables selon l'invention, R, R' et R" sont, lorsqu'ils représentent un radical hydrocarboné, généralement choisis indépendamment l'un de l'autre parmi :

- les radicaux alkyles linéaires ou branchés, contenant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, n-amyle, isoamyle, n-hexyle, 2-éthylhexyle, n-octyle;
- les radicaux alcényles contenant en général de 2 à 12 atomes de carbone par exemple les radicaux éthényle, 1-buténYle,

2-buténylе, 2-penténylе, 1-octényle, 1-décényle;

- les radicaux cycloalkyles, éventuellement substitués, contenant en général de 5 à 12 atomes de carbone, par exemple les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthyl cyclohexyle, cyclooctyle;
- les radicaux aryles, éventuellement substitués, contenant en général de 6 à 35 atomes de carbone, par exemple les radicaux phényle, tolyle, crésyle, xylyle, naphtyle, 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phényle;
- les radicaux arylalkyles contenant en général de 7 à 20 atomes de carbone, par exemple le radical benzyle.

Dans la formule (I), X est de préférence le chlore; R est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles linéaires ou branchés contenant de 2 à 8 atomes de carbone; Y est choisi de préférence parmi les groupements -OR' dans lesquels R' est un radical alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical aryle contenant de 6 à 35 atomes de carbone. Un radical R particulièrement préféré est le radical éthyle. Des radicaux R' particulièrement préférés sont les radicaux éthyle et amyles.

Dans la formule (I), p est de préférence un nombre tel que $1 \leq p \leq 2$, et q de préférence un nombre tel que $0,1 \leq q \leq 2$, et tout particulièrement tel que $0,15 \leq q \leq 0,65$.

Les compositions (C) de formule (I) utilisées pour préparer les solides catalytiques peuvent être des composés chimiques définis ou des mélanges de composés. La formule (I) doit donc être considérée comme une formule de structure brute représentant lesdits composés ou, dans le cas de mélanges, représentant la composition moyenne de ces derniers.

Les compositions (C) peuvent être préparées à partir de composés organoaluminiques (A) de formule générale

$$Al\ R_n\ X_{3-n} \qquad (II)$$

dans laquelle R et X ont respectivement les significations données ci-dessus en rapport avec la formule (I), et dans laquelle n est un nombre quelconque tel que $0 < n \leq 3$, de préférence tel que $1 \leq n \leq 3$.

A titre d'exemples de composés (A), on peut citer les

composés alkylés de l'aluminium tels que les trialkylaluminiums, les monohalogénures de dialkylaluminiums et les di- et sesquihalogénures d'alkylaluminiums dont les radicaux alkyles sont ceux définis et énumérés plus haut, ainsi que leurs mélanges. Des composés (A) préférés sont les chlorures de dialkylaluminiums, tout particulièrement le chlorure de diéthylaluminium (DEAC), ainsi que les mélanges de ces produits avec au moins un produit choisi parmi les dichlorures de monoalkylaluminiums, les trialkylaluminiums et les sesquichlorures d'alkylaluminiums.

Pour la préparation de la composition (C), le composé (A) peut être mis en contact avec un composé (B) choisi parmi les composés de formule :

- $Al\ (R)_m\ (Y)_{m'}\ X_{3-(m+m')}$ (III), ou
- YH (IV),

et parmi les oligomères de type aluminoxanne, se présentant sous forme cyclique et/ou linéaire, pouvant être représentés par les formules générales

$\overline{[Al(R)-O]}_{n'+2}$ (V) et $(R)_2Al-O-[Al(R)-O]_{n'}-Al(R)_2$ (VI)

Dans les formules (III), (IV), (V) et (VI) ci-dessus, R, Y et X ont respectivement les significations données ci-avant en rapport avec la formule (I). Dans la formule (III), m est un nombre quelconque tel que $0 \leq m < 3$, de préférence tel que $0,5 \leq m \leq 1,5$; m' est un nombre quelconque tel que $0 < m' \leq 3$, de préférence tel que $1 \leq m' \leq 2$; la somme m+m' étant telle que $0 < m+m' \leq 3$. Dans les formules (V) et (VI), n' est un nombre entier généralement de 2 à 50.

A titre d'exemples de composés (B) de formule (III), on peut citer les trialkoxyaluminiums, les alkylalkoxyaluminiums, les halogénures d'alkoxyaluminiums et les halogénures d'alkylalkoxyaluminiums, ainsi que leurs mélanges. Les composés (B) de formule (III) préférés sont les alkylalkoxyaluminiums et leurs chlorures, tout particulièrement le diéthyléthoxyaluminium et les monochlorures d'éthyléthoxy- et d'éthylisopentoxyaluminium. A titre d'exemples de composés (B) de formule (IV), on peut citer les alcools, les thioalcools, les phénols, les thiophénols et les amines secondaires, ainsi que leurs mélanges. Les composés de

formule (IV) préférés sont les alcools aliphatiques, par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le pentanol, le 2-méthyl-1-pentanol (alcool iso-amylique), l'hexanol, le 2-éthyl-hexanol, l'octanol. Des alcools tout particulièrement préférés sont l'éthanol et les alcools n- et iso-amyliques.

A titre d'exemples de composés (B) de formules (V) et (VI), on peut citer les méthyl-, éthyl- et butylaluminoxannes, ainsi que leurs mélanges.

Les composés (A) et (B) définis ci-dessus sont mis en contact dans des proportions propres à l'obtention d'une composition (C) correspondant à la formule (I).

Un mode opératoire particulièrement préféré et simple de préparation de la composition (C) comprend la mise en contact d'un composé (A) qui est un composé alkylé de l'aluminium avec un composé (B) qui est un alcool aliphatique, dans un rapport entre l'aluminium contenu dans le composé (A) et le radical hydrocarboné contenu dans le composé (B) toujours supérieur à 1/3 et en général inférieur à 10.

Les autres conditions générales de préparation de la composition (C) ne sont pas critiques. En général, on opère en phase liquide, par exemple en mélangeant entre eux le composé, (A) et le composé (B), au moins l'un d'entre eux étant souvent liquide dans des conditions normales de température et de pression. On peut aussi opérer en présence d'un diluant hydrocarboné inerte, généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques liquides, tels que les alcanes, cycloalcanes ou isoalcanes liquides, ou le benzène, ainsi que leurs mélanges. Dans ce cas, la composition (C) est généralement présente dans ce diluant à raison de 1 à 50 % en volume, de préférence de 5 à 30 % en volume.

Les composés (A) et (B) peuvent être mis en contact à des températures d'environ 0 à 90°C, de préférence de 20 à 50°C environ, et leur mélange maintenu pendant un temps suffisant pour permettre l'achèvement de toute réaction chimique éventuelle, généralement d'environ 5 minutes à 100 heures, de préférence de 2

à 24 heures.

Pour la préparation des solides catalytiques, la composition (C) est mise en contact avec $TiCl_4$, lui-même prétraité par un composé électrodonneur. Ce composé électrodonneur est en général choisi parmi les composés organiques comprenant un ou plusieurs atomes ou groupements présentant une ou plusieurs paires d'électrons libres susceptibles d'assurer la coordination avec le titane. Ces composés présentent de 1 à 30 atomes de carbone par atome ou groupement donneur d'électrons.

Parmi les atomes susceptibles de donner une ou plusieurs paires d'électrons, on peut citer les atomes des non-métaux des groupes V et VI du Tableau Périodique tels que par exemple l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, l'antimoine et l'arsenic.

A titre d'exemples représentatifs des composés comprenant des groupements susceptibles de donner une ou plusieurs paires d'électrons, on peut citer les éthers, les thioéthers, les thiols, les phosphines, les stibines, les arsines, les amines, les amides, les cétones et les esters. De préférence, le composé électrodonneur est choisi dans la famille des éthers aliphatiques, et plus particulièrement parmi ceux dont les radicaux aliphatiques comprennent de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence 4 à 6 atomes de carbone. Un exemple typique d'éther aliphatique donnant de très bons résultats est l'éther diisoamylique. L'éther di-n-butylique convient également.

Les conditions générales du traitement du $TiCl_4$ par le composé électrodonneur ne sont pas critiques, pour autant qu'elles induisent une complexation du $TiCl_4$ par le composé électrodonneur. On procède en général en phase liquide, en ajoutant le composé électrodonneur, éventuellement dissous dans un diluant hydrocarboné inerte tel que défini plus haut, au $TiCl_4$, lui-même sous forme liquide pure ou dissous dans un tel diluant. Lorsqu'il est fait usage d'un diluant, le $TiCl_4$ y est généralement présent à raison d'environ 1 à 50 % en volume, de préférence de 5 à 30 % en volume. Le traitement du $TiCl_4$ par le composé électrodonneur s'effectue à une température généralement d'environ 0°C à la température d'ébullition du $TiCl_4$ ou de

l'éventuel diluant, de préférence de 5 à 40°C.

Le rapport molaire entre le $TiCl_4$ et le composé électrodonneur peut varier dans de larges mesures. Il est généralement d'environ 0,01 mole à 20 moles de $TiCl_4$ par mole de composé électrodonneur, de préférence de 0,2 à 10 moles par mole, tout particulièrement de 0,3 à 5.

Les conditions générales de mise en contact du $TiCl_4$, prétraité par le composé électrodonneur comme décrit ci-avant (appelé ci-après plus brièvement "$TiCl_4$ prétraité"), avec la composition (C) ne sont pas critiques non plus, pour autant qu'elles conduisent à la formation d'un matériau liquide substantiellement homogène et exempt de solide. En général, on introduit la composition (C), sous forme liquide pure ou sous forme diluée dans un diluant hydrocarboné inerte tel que défini plus haut, dans le $TiCl_4$ prétraité, lui-même sous forme liquide ou dilué dans un diluant hydrocarboné inerte, éventuellement différent du précédent.

La composition (C) et le $TiCl_4$ prétraité sont mis en contact dans des proportions telles qu'il se produise une réduction au moins partielle du $TiCl_4$ sans production substantielle concomitante de précipité solide. A cet effet, la quantité de composition (C) mise en contact avec le $TiCl_4$ prétraité est telle que le rapport atomique entre l'aluminium contenu dans la composition (C) et le titane contenu dans le $TiCl_4$ prétraité est généralement d'environ 0,05 à 10, de préférence de 0,1 à 8. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ce rapport est de 0,2 à 2. La température à laquelle est opérée la mise en contact entre la composition (C) et le $TiCl_4$ prétraité est généralement d'environ 0 à 60°C, de préférence de 10 à 40°C.

Pour la préparation des solides catalytiques, le matériau liquide obtenu comme indiqué ci-dessus doit être transformé en particules solides. A cet effet, on le soumet à un traitement thermique en présence d'un agent d'activation halogéné.

Les conditions générales du traitement thermique du matériau liquide ne sont pas critiques pour autant que ce traitement induise la précipitation substantielle de particules de solide à

base de trichlorure de titane. Ces conditions sont en général également choisies de manière à conduire à des particules sensiblement sphériques, de granulométrie uniforme et de diamètre moyen d'environ 5 à 150 µm, de préférence de 10 à 100 µm.

A cet effet, le matériau liquide est porté progressivement d'une température supérieure à la température de mise en contact de la composition (C) avec le $TiCl_4$ prétraité à une température qui ne dépasse pas le point d'ébullition du matériau liquide. En général, les températures entre lesquelles le matériau liquide est chauffé s'étendent d'environ 20 à environ 150°C, de préférence de 80 à 120°C environ.

La durée du traitement thermique est généralement d'environ 5 à 200 minutes, de préférence de 30 à 120 minutes. Le traitement thermique peut être effectué en élevant la température du matériau liquide de manière continue ou en observant un ou plusieurs paliers pendant la montée en température.

D'autres détails relatifs au traitement thermique de matériaux liquides apparentés à ceux définis ci-dessus peuvent être notamment trouvés dans le brevet US-A-4115533 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES) dont le contenu est incorporé par référence à la présente description.

Le traitement thermique du matériau liquide s'effectue en présence d'un agent d'activation halogéné. Par "agent d'activation halogéné", on entend désigner tous les agents dont la présence contribue à transformer substantiellement le trichlorure réduit solide du titane qui se forme au cours du traitement thermique du matériau liquide en la forme delta, violette, de ce solide. Ces agents sont généralement choisis parmi les composés halogénés inorganiques, les composés halogénés organiques, les halogénures d'hydrocarbylaluminiums, les composés interhalogénés et les halogènes, ainsi que leurs mélanges. Parmi ces agents, on peut citer :

- à titre de composés halogénés inorganiques, les halogénures de métaux et de non-métaux, tels que les halogénures de titane, de vanadium, de zirconium, d'aluminium, de silicium et de bore par exemple;

- à titre de composés halogénés organiques, les hydrocarbures halogénés tels que les alcanes halogénés, les tétrahalogénures de carbone et les perhalogénoalcanes par exemple;
- à titre d'halogénures d'hydrocarbylaluminiums, les dihalogénures d'alkylaluminiums dont le radical alkyle contient de 1 à 8 atomes de carbone;
- à titre de composés interhalogénés, les chlorure et bromure d'iode par exemples;
- à titre d'halogène, le chlore, le brome et l'iode.

Des exemples d'agent d'activation adéquats sont le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure de silicium, l'iodobutane, le monochloréthane, l'hexachloréthane, le chlorométhylbenzène, le tétrachlorure de carbone, le dichlorure d'éthylaluminium, le chlorure d'iode et l'iode. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$). L'hexachloroéthane convient également.

L'agent d'activation peut être ajouté au matériau liquide à n'importe quel moment du traitement thermique, par exemple au début; il peut aussi, notamment lorsque des paliers sont observés au cours de la montée en température, être ajouté tout au long du traitement thermique, en particulier au cours d'un de ces paliers.

Lorsqu'il est fait usage de $TiCl_4$ à titre d'agent d'activation, ce $TiCl_4$ peut avantageusement provenir d'un excès non réduit du $TiCl_4$ initial à partir duquel les solides catalytiques sont préparés.

La quantité d'agent d'activation mise en oeuvre est exprimée par rapport à la quantité de trichlorure de titane présente dans le matériau liquide. Elle est généralement d'environ 0,1 à 20 moles d'agent d'activation par mole de trichlorure de titane, de préférence de 0,5 à 10 moles par mole. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque l'agent d'activation est mis en oeuvre à raison de 1 à 5 moles par mole de trichlorure de titane.

Il s'est avéré avantageux de soumettre les particules de solide à base de trichlorure de titane complexé issues du traitement thermique du matériau liquide décrit ci-avant à un

mûrissage généralement effectué à la température atteinte à la fin du traitement thermique, pendant une durée généralement d'environ 1 minute à 24 heures, de préférence de 30 minutes à 5 heures.

Les particules de solide à base de trichlorure de titane complexé ainsi obtenues sont de préférence séparées de leur milieu de préparation, par exemple par filtration, décantation ou centrifugation, et éventuellement lavées au moyen d'un diluant hydrocarboné inerte de même nature que ceux optionnellement utilisés pour préparer le solide catalytique.

Comme il a été mentionné plus haut, lorsque les conditions opératoires du traitement thermique du matériau liquide ont été ajustées à cet effet, ces particules de solide ont une forme générale sensiblement sphérique, une distribution granulométrique étroite et un diamètre moyen d'environ 5 à 150 µm. Leur teneur en trichlorure de titane est généralement d'au moins environ 50 % en poids, de préférence d'au moins 75 %, et leur teneur en composé électrodonneur ne dépasse généralement pas environ 15 %, de préférence pas 10 %, par rapport au poids total des particules.

La porosité des particules peut être réglée dans une large plage par le choix de certaines conditions opératoires de leur préparation. Il a ainsi été constaté que l'augmentation de la teneur en groupements Y de la composition (C) conduit à une modification de la porosité des particules de solide catalytique, et en particulier à un accroissement de la porosité interne de ces particules générée par des pores dont le rayon est de 1000 à 15000 Å (appelée ci-après plus simplement VPI). Ce procédé de fabrication des solides catalytiques permet donc d'ajuster leur porosité, notamment le VPI, depuis des valeurs aussi faibles que 0,02 cm^3/g environ jusqu'à des valeurs aussi élevées que 0,4 cm^3/g environ.

On constate également que l'augmentation de la quantité de composition (C) mise en oeuvre conduit avec un rendement plus élevé à l'obtention de particules de solide catalytique de plus petites dimensions et présentant un volume poreux plus faible.

L'accroissement de la porosité des catalyseurs dans la zone des rayons de pores considérée conduit notamment à des polymères du propylène de porosité croissante, ce qui permet d'y incorporer des quantités élevées et croissantes de produits élastomériques sans rencontrer de problèmes de collage.

Diverses variantes peuvent être apportées aux procédés de préparation des solides catalytiques à base de trichlorure de titane complexé décrits ci-dessus.

Une première variante de réalisation (a) consiste à ajouter au milieu de préparation du solide catalytique, de préférence avant le traitement thermique du matériau liquide, un support organique ou inorganique (S) présentant une texture poreuse telle que les particules à base de trichlorure de titane complexé se déposent à sa surface ou précipitent à l'intérieur de ses pores. Cette addition peut par exemple s'effectuer avant la mise en contact du $TiCl_4$ prétraité avec la composition (C).

Pour ce faire, on utilise généralement des supports (S) dont le volume poreux est d'environ 0,1 cm^3/g à 3,5 cm^3/g, de préférence de 0,2 à 2,2 cm^3/g. Les supports (S) sont généralement constitués de particules de dimension d'environ 5 µm à 350 µm, de préférence de 10 à 200 µm.

Des supports organiques (S) utilisables sont par exemple des polymères préformés. Des supports inorganiques (S) utilisables sont par exemple des solides bien connus comme supports catalytiques, tels que les oxydes de silicium, d'aluminium, de magnésium, de titane, de zirconium et leurs mélanges. Parmi ces supports inorganiques (S), on utilise préférentiellement les solides à base d'alumine et de silice, ainsi que leurs mélanges.

Les supports (S) utilisés dans cette variante du procédé de préparation des solides catalytiques doivent généralement être inertes vis-à-vis des réactifs utilisés dans la synthèse des solides catalytiques. Pour ce faire, il peut être préférable de les soumettre, avant leur utilisation, à un traitement thermique destiné à en éliminer toute trace d'humidité résiduelle.
Les solides catalytiques ainsi obtenus présentent un aspect identique à celui des supports utilisés. Leur porosité dépend des

conditions de leur préparation et de la nature du support (S) introduit dans le milieu de préparation.

La teneur en trichlorure de titane des solides catalytiques obtenus selon cette variante est généralement d'environ 7 % à 60 %, et la teneur en composé électrodonneur est le plus souvent d'environ 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de solide catalytique. Cette variante du procédé de préparation des solides catalytiques constitue un autre moyen d'en régler la porosité.

Une deuxième variante de réalisation (b) consiste à "prépolymériser" les particules de solide catalytique à base de trichlorure de titane complexé. Ce traitement de "prépolymérisation" consiste à mettre les particules en contact avec une alpha-monooléfine inférieure telle que l'éthylène ou, mieux, le propylène, dans des conditions de polymérisation permettant d'obtenir un solide contenant en général d'environ 5 à 500 % en poids environ d'alpha-monooléfine "prépolymérisée". Cette "prépolymérisation" peut avantageusement s'effectuer sur les particules résultant du traitement thermique du matériau liquide dans un éventuel diluant hydrocarboné inerte tel que défini plus haut, pendant une durée suffisante pour obtenir la quantité souhaitée d'alpha-monooléfine prépolymérisée sur le solide.

Cette "prépolymérisation" est particulièrement avantageuse lorsqu'il est fait usage de catalyseurs non supportés, auxquels elle confère une meilleure résistance mécanique.

Une troisième variante de réalisation (c) consiste à soumettre les particules de solide catalytique à base de trichlorure de titane complexé à un traitement d'activation supplémentaire visant à maintenir la stabilité de ses propriétés. Ce traitement d'activation supplémentaire consiste à mettre les particules de solide catalytique en contact avec un agent d'activation supplémentaire choisi parmi les composés organoaluminiques et les produits de la réaction d'un composé organoaluminique avec un composé hydroxyaromatique dont le groupe hydroxyle est stériquement bloqué. Le composé organoaluminique est de préférence choisi parmi les trialkylaluminiums et les chlorures d'alkyl-

aluminiums. Le composé hydroxyaromatique est de préférence choisi parmi les monophénols monocycliques di-tertalkylés et les monoesters de l'acide 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'hydroxyphényl)-propionique tels que le 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)-propionate de n-octadécyle.

Il est également possible de combiner certaines des variantes (a), (b) et (c) décrites ci-dessus, par exemple de soumettre les particules de solide catalytique au traitement d'activation supplémentaire simultanément ou consécutivement au traitement de "prépolymérisation" décrit ci-avant.

On trouvera d'autres détails en rapport avec le traitement d'activation supplémentaire défini ci-dessus, notamment en rapport avec la nature des composés organoaluminiques et hydroxyaromatiques, ainsi que les conditions opératoires dans lesquelles on effectue ce traitement, dans les brevets BE-A-803875 (SOLVAY & Cie) et FR-A-2604439 (SOLVAY & Cie) dont le contenu est incorporé par référence à la présente description.

Le deuxième composant des systèmes catalytiques utilisables pour l'obtention des polymères selon l'invention est le cocatalyseur, qui comprend au moins un composé choisi parmi les composés organoaluminiques non-halogénés de l'aluminium, et de préférence parmi les composés ou compositions non-halogénées de formule générale

$$Al\ R_r\ Y_{3-r} \qquad (VII)$$

dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné contenant en général de 1 à 18 atomes de carbone ; il peut être choisi de la même façon que le groupement R dans la formule (I) de la composition (C); il peut notamment être choisi parmi les radicaux alkyles, aryles, arylalkyles, alkylaryles et cycloalkyles et est de préférence un radical alkyle contenant de 2 à 6 atomes de carbone ;
- Y représente un groupement choisi parmi -OR', -SR' et -NR'R" dans lesquels R' et R" représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène ; lorsqu'il s'agit de radicaux hydrocarbonés, R' et R" peuvent être choisis de la même façon

que les groupements R′ et R" dans la formule (I) de la composition (C).

- r est un nombre quelconque tel que $0 < r \leq 3$.

En particulier, les tri-n-alkyl-aluminiums de formule AlR_3, dans laquelle R est un radical alkyle contenant en général de 2 à 6 atomes de carbone, permettent d'obtenir des résultats avantageux. Le triéthylaluminium et le tri-n-butylaluminium sont particulièrement préférés.

Alternativement, les cocatalyseurs peuvent également être choisis parmi les oligomères de type aluminoxanne, tels que les méthyl-, éthyl- et butylaluminoxannes, se présentant sous forme cyclique et/ou linéaire, pouvant être représentés par les formules générales

$-[Al(R)-O]-_{n'+2}$ (V) ou $(R)_2Al-O-[Al(R)-O]_{n'}-Al(R)_2$ (VI)

La signification des différents symboles est ici la même que dans les formules (V) et (VI) citées plus haut.

On peut également choisir de mettre en oeuvre des mélanges de plusieurs cocatalyseurs différents répondant à cette définition.

Les polymères selon l'invention sont généralement obtenus par polymérisation en phase gazeuse du propylène et d'éthylène en présence d'un système catalytique tel que décrit ci-avant.

Les copolymères à blocs sont constitués de deux ou plusieurs blocs distincts de compositions différentes. Ces blocs sont polymérisés séquentiellement. Avant de polymériser un bloc donné (autre que le premier), on peut éventuellement enlever, partiellement ou complètement, le(s) monomère(s) n'ayant pas réagi au cours de l'étape précédente.

La polymérisation peut s'effectuer dans des conditions connues en soi : ainsi, la température de polymérisation est généralement choisie d'environ 20 à 200°C, de préférence de 40 à 100°C, les meilleurs résultats étant obtenus de 50 à 95°C. La pression est généralement choisie de la pression atmosphérique à 80 atmosphères, et de préférence de 10 à 50 atmosphères. La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu.

Le cocatalyseur et le solide catalytique peuvent être

ajoutés séparément ou simultanément au milieu de polymérisation. On peut également les mettre en contact, pendant une durée pouvant valoir de moins d'une seconde à plusieurs heures, à une température d'environ -40° à 80°C, avant de les introduire dans le réacteur de polymérisation.

La quantité totale de cocatalyseur mise en oeuvre n'est pas critique ; elle est en général d'au moins environ 0,1 mmole par litre de volume de réacteur, de préférence d'au moins environ 0,5 mmole par litre.

Les quantités de cocatalyseur et de solide catalytique mises en oeuvre sont généralement choisies de telle façon que le rapport molaire entre l'aluminium du cocatalyseur et le titane du solide catalytique (plus simplement désigné par "Al/Ti") soit d'au moins environ 0,5, de préférence d'au moins environ 1, de manière particulièrement préférée d'au moins 2 ; et que ce rapport soit inférieur à environ 100, de préférence inférieur à environ 50, de manière particulièrement préférée inférieur à 25. Comme annoncé plus haut, on a constaté que l'ajustement de ce rapport molaire Al/Ti permet de régler de manière continue l'indice d'isotacticité des homopolymères : aux plus faibles valeurs du rapport Al/Ti correspondent les plus faibles indices d'isotacticité. Il est ainsi possible d'ajuster l'indice d'isotacticité d'environ 60 % à environ 87 %.

Tout en restant qualitativement inaltérée, l'influence du rapport Al/Ti peut naturellement varier quantitativement en fonction de la nature du cocatalyseur utilisé.

La morphologie du solide catalytique est importante lorsque l'on tente d'obtenir des résines de faible isotacticité ou à forte teneur en comonomère(s) collant(s) conservant une bonne coulabilité.

Le procédé tel que décrit ci-dessus peut être effectué en l'absence ou en présence d'un ou plusieurs agents de réglage de la masse moléculaire (agents de transfert) tels que l'hydrogène, le diéthylzinc, les alcools, les éthers et les halogénures d'alkyle ; ces agents permettent de régler la masse moléculaire des polymères. En l'absence de tels agents, on obtient avec une

activité très élevée les polymères de très hautes masses moléculaires décrits ci-avant.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent. Dans ces exemples, la signification des symboles utilisés, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

VPI = volume poreux interne du solide catalytique relevé dans la zone des rayons de pores de 1000 à 15000 Å, exprimé en cm^3/g.

Dm = diamètre moyen des particules de solide catalytique, en µm.

VPS = volume poreux total du support (S) exprimé en cm^3/g.

Ss = surface spécifique du solide catalytique exprimée en m^2/g (norme britannique BS 4359/1).

Ssu = surface spécifique du support (S) exprimée en m^2/g (norme britannique BS 4359/1).

P = productivité catalytique, exprimée conventionnellement en grammes de polymère insoluble dans le milieu de polymérisation obtenus par gramme de $TiCl_3$ contenu dans le solide catalytique. Cette grandeur est appréciée indirectement à partir de la détermination par fluorescence X de la teneur résiduelle en titane dans le polymère.

PSA = poids spécifique apparent de la fraction de polymère insoluble exprimé en g/dm^3.

MFI = indice de fluidité en fondu mesuré sous une charge de 2,16 kg à 230°C et exprimé en g/10min (norme ASTM D 1238).

G = module de rigidité en torsion du polymère, mesuré à 23°C et pour un angle de torsion de 60° d'arc, la température du moule étant fixée à 70°C et la durée de conditionnement à 5 minutes (normes BS 2782 - Part I - method 150A; ISO 458/1, méthode B; DIN 53447 et ASTM D 1043). Ce module est exprimé en daN/cm^2.

Et = radical éthyle C_2H_5.

Isoamyl = radical isoamyle $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$

OIsoamyl = $OCH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$

TCl,TTi,TAl = teneurs des résines en chlore, titane et aluminium respectivement (en ppm)

I.I. = indice d'isotacticité du polymère, apprécié par la fraction molaire de triades isotactiques (enchaînement séquencé de trois unités monomériques de propylène en configuration méso) dans le polymère total. Cette valeur est déterminée par résonance magnétique nucléaire en 13C comme décrit dans Macromolecules, volume 6, n° 6, page 925 (1973) et dans les références (3) à (9) de cette publication.

Fl. mod. = module de flexion, mesuré selon les normes ASTM D790 et ISO 178 sur une éprouvette injectée de 3,2 mm d'épaisseur.

$E_{(-20)}$ = énergie de rupture à -20°C, mesurée par le test PTI selon la norme ISO 6603/2 avec un percuteur de 6,35 mm.

Transp. = transparence, mesurée selon la norme ANSI/ASTM D1746-70 sur des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur.

Le diamètre moyen des particules de solide catalytique est estimé par observation au microscope optique de ce solide mis en suspension dans de la décaline (grossissement 200).

La porosité des catalyseurs et celle des polymères obtenus dans les tests de polymérisation décrits ci-après sont mesurées par la méthode de pénétration de mercure au moyen de porosimètres commercialisés par Carlo Erba Co., convenant pour la zone des rayons de pores compris entre 75 et 75000 Å.

La teneur en éthylène des copolymères à blocs est obtenue à partir des signaux caractéristiques de ces unités observés par résonance magnétique nucléaire en 13C comme décrit dans Rubber Chemistry and Technology, volume 44 (1971), pages 781 et suivantes.

Exemple 1 - Préparation du solide catalytique

1 - Préparation de la composition (C)

Dans un réacteur de 2 l équipé d'un agitateur à une pale tournant à 400 tr/min, on introduit sous atmosphère d'azote successivement 800 ml d'un mélange sec d'hydrocarbures

aliphatiques bouillant à 175°C (commercialisé sous la marque **ISOPAR H** par EXXON CHEMICALS) et 170 ml de DEAC. Ensuite 82 ml d'alcool isoamylique sont introduits goutte à goutte (en une heure) tout en maintenant la température de la solution inférieure à 50°C.

La solution est conservée à température ambiante, sous agitation et sous balayage d'azote, pendant 16 heures avant son utilisation. Cette composition peut être caractérisée par la formule empirique :

$$Al\ Et_{1,45}\ (OIsoamyl)_{0,55}\ Cl.$$

2 - Synthèse du solide catalytique

Dans un réacteur sec de 5 l équipé d'un agitateur à une pale tournant à 220 tr/min, on introduit 1 l d'Isopar H et 150 ml de $TiCl_4$. Cette solution de $TiCl_4$ étant maintenue à 30°C, on introduit lentement (30 minutes) 690 ml de di-isoamyl-éther (EDIA) suivis de 970 ml de la composition (C) décrite ci-dessus. L'introduction de la composition (C) se fait pendant 60 minutes. Après avoir réduit la vitesse d'agitation à 85 tr/min, on introduit, tout en augmentant la température pour atteindre 100°C après 50 minutes, 450 ml de $TiCl_4$ en 20 minutes. La suspension est maintenue à 100°C pendant deux heures et le solide formé est isolé par décantation puis lavé à l'hexane sec. Ce solide catalytique de couleur violacée contient par kg 830 g de $TiCl_3$ et 58 g d'EDIA. Son VPI est de 0.07.

3 - Prépolymérisation et préactivation du solide catalytique

La totalité du solide catalytique obtenu selon le point 2 (soit environ 317 g de solide à base de $TiCl_3$ complexé) est mise en suspension dans 1,8 l d'hexane à 30°C, sous une agitation de 150 tr/min.

On procède à la préactivation de la façon suivante. On introduit lentement (en 30 minutes) 780 ml d'une solution dans l'hexane d'un préactivant (appelé ci-après préactivant D) préalablement préparé en mélangeant, par litre d'hexane, 80 g de DEAC et 176 g de 3-(3',5'-di-ter-butyl-4'-hydroxy-phényl) propionate de n-octadécyle commercialisé sous la dénomination IRGANOX 1076 par CIBA-GEIGY. Cette solution est mise en oeuvre 15 minutes

après le terme du dégagement gazeux observé au cours de sa préparation.

Après cet ajout, on procède à la prépolymérisation : 240 ml de propylène sont introduits en 30 minutes et la suspension est maintenue sous agitation pendant 30 minutes supplémentaires. Après décantation, le solide catalytique prépolymérisé résultant est lavé à l'hexane sec, avec remise en suspension du solide, puis séché par balayage d'azote en lit fluidisé pendant 2 heures à 70°C.

Le solide catalytique préactivé contient, par kg, 533 g de $TiCl_3$, 18 g d'EDIA, 228 g de polypropylène ainsi qu'une quantité estimée à 142 g du préactivant D. Le VPI du catalyseur est de 0,09 cm^3/g et sa surface spécifique est de 8 m^2/g.

Exemples 2 et 3 - Préparation de solides catalytiques supportés

1 - Préparation des compositions (C)

Dans un ballon de 100 ml préalablement conditionné sous azote, on introduit 30 ml d'**ISOPAR** H et 5,7 ml de DEAC. Cette solution étant maintenue sous agitation à 40°C, on y additionne goutte à goutte 1,2 ml d'alcool isoamylique en trente minutes environ. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation pendant 12 heures avant son utilisation.

2 - Synthèse des solides catalytiques

La nature et la quantité des supports (S) mis en oeuvre dans ces synthèses, leurs caractéristiques et les traitements thermiques auxquels ils sont préalablement soumis sont renseignés dans le tableau I ci-après. Dans un autoclave de 1 litre muni d'un agitateur à une pale tournant à 250 tr/min, préalablement purgé à l'azote, on introduit successivement 160 ml d'**ISOPAR** H, 23 ml de di-isoamyl-éther et la quantité choisie (telle que renseignée dans le tableau I) de support (S). 20 ml de $TiCl_4$ sont ensuite ajoutés en 30 minutes à cette suspension.

Cette suspension étant maintenue à 30°C, on y additionne endéans l'heure 35,7 ml de la composition (C) décrite ci-avant. On augmente alors la température pour atteindre 100°C après 1 h.

Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant deux heures puis ramené à température ambiante. La phase

liquide est alors séparée du solide catalytique par décantation et le produit solide est lavé à l'hexane par décantations successives puis séché 1 heure sous courant d'azote à 70°C.

Le solide catalytique ainsi obtenu présente un aspect identique à celui du support; sa couleur est violette. Le tableau I ci-après reprend également les caractéristiques des solides catalytiques obtenus.

Tableau I

Exemples	2	3
Caractéristiques des supports (S)		
type	Silice	Alumine-Corindon
nom commercial	SG 532	SAEHS 33-50
Firme	GRACE	CARBORUNDUM
VPS	0,6	0,33
Ssu	320	3
Traitement thermique du support (S)		
Température (°C)	800	800
durée (h)	16	16
Quantité de support (S) mise en oeuvre	25	90
Caractéristiques des solides catalytiques		
Teneur en $TiCl_3$ (ppm)	363	134
Teneur en EDIA (ppm)	89	16
VPI	0,01	0,10
Ss	243	33
Dm	20-200	10-150

Exemples 4 et 5 - Polymérisation de copolymères à blocs

On commence par prépolymériser le solide catalytique en phase liquide : pour ce faire, dans un réacteur de 5 l muni d'un agitateur rotatif, purgé à l'azote, on introduit le cocatalyseur et met en route l'agitation (120 tr/min.). On purge alors

l'azote, on dégaze le réacteur au propylène et on y introduit 1 litre de propylène liquide. On chauffe jusqu'à atteindre la température de prépolymérisation (50 °C environ); on introduit à ce moment le solide catalytique dans le réacteur et on laisse la prépolymérisation s'effectuer pendant le temps désiré (10 minutes).

Pour la polymérisation en phase gazeuse du premier bloc, on règle la consigne de température à la température de polymérisation (T_1 = 80 °C), on dégaze jusqu'à 10 bars et on porte la vitesse d'agitation à 300 t/min. On ajoute alors l'hydrogène. Toujours à la température T_1, on ajoute du propylène de manière à atteindre la pression de polymérisation (P_1 = 25 bars). La polymérisation débute alors, et on la laisse se poursuivre pendant 3 h, avec le TEAL comme cocatalyseur et les solides catalytiques indiqués ci-dessus. Ces conditions ont pour conséquence de conduire à la formation d'un premier bloc d'une isotacticité de 77 %.

Pour polymériser le second bloc (copolymère statistique propylène-éthylène), on dégaze jusqu'à 2 kg/cm^2 à la température de polymérisation T_2, et on injecte du propylène puis de l'éthylène dans des quantités telles qu'elles conduiront à l'obtention d'un second bloc de la composition désirée et permettront d'atteindre la pression de polymérisation du second bloc P_2. La polymérisation du second bloc démarre alors que l'on maintient la composition de la phase gazeuse aux valeurs prédéfinies. On la laisse se poursuivre pendant la durée souhaitée.

Dans les deux cas, le cocatalyseur est le TEAL, et on n'utilise pas d'hydrogène.

La polymérisation du second bloc s'effectue à une température T_2=60°C pendant une durée de 2 heures. Le second bloc ainsi obtenu est un polymère statistique de rapport pondéral éthylène/propylène valant environ 45/55. On précise dans le tableau suivant le rapport Al/Ti, la pression de polymérisation du second bloc (P_2), le rapport molaire propylène/(propylène + éthylène) de la phase gazeuse (C_3/C_{tot}), ainsi que les quantités de $TiCl_3$ et de TEAL mises en oeuvre.

Essai	Al/Ti	P_2 bars	C_3/C_{tot}	$TiCl_3$ (mg)	TEAL (mg)	Solide catalytique
4	5.5	10	0.7	20	80	CAT5
5	5.1	17.5	0.69	15	57	CAT4

On a mesuré les mêmes caractéristiques que dans les exemples précedents, ainsi que la teneur en poids du copolymère en éthylène (C_2), le module de flexion (Fl.mod.), et l'énergie de rupture à -20°C ($E_{(-20)}$) :

Essai	PSA (g/dm^3)	TTi (p.p.m.)	TCl	P (g/g)	C_2 (%)	Fl.mod. (MPa)	$E_{(-20)}$ (J)
4	380	5.8	13	53453	16.7	180	17
5	406	5.1	11.5	60790	25.7	139	14.6

On constate que les copolymères à blocs sont obtenus avec une productivité extrêmement élevée, présentent une faible rigidité, et se rompent ductilement.

De plus, la coulabilité des polymères ainsi obtenus était chaque fois inférieure à 1 s.

Les solides catalytiques utilisés dans ces exemples sont les solides catalytiques de l'exemple 3 (CAT4) et de l'exemple 2 (CAT5) qui ont subi une étape de prépolymérisation supplémentaire, identique à celle décrite dans le paragraphe 3 de l'exemple 1 (sans procéder à la préactivation).

REVENDICATIONS

1 - Copolymères à blocs du propylène et de l'éthylène caractérisés par une teneur pondérale en blocs de copolymère statistique d'environ 10 % à 70 %, une coulabilité inférieure à 1 s, et un module de flexion d'environ 100 à 600 MPa.

2 - Copolymères à blocs selon la revendication 1, en ce caractérisés que leur premier bloc est un homopolymère du propylène d'indice d'isotacticité compris dans une plage d'environ 87 % à environ 60 %.

3 - Copolymères selon la renvendication 2, caractérisés en ce que leur premier bloc à un indice d'isotacticité d'environ 85 à environ 65 %.

4 - Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le second bloc est un copolymère statistique contenant environ 40 à 60 % en poids d'éthylène.

5 - Polymères du propylène selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés par une masse moléculaire supérieure à 10^6 g/mole et un rapport Mw/Mn d'environ 8 à environ 12.

6 - Composition comprenant un ou plusieurs polymères selon l'une des revendications 1 à 5.

7 - Objet façonné constitué en tout ou en partie d'une composition selon la revendication 6.

Numero de la demande nationale

BO 4673
BE 9300978

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 485 006 (SOLVAY & CIE) * exemple 12 * * revendications 25,26 * ---	1	C08F297/08
A	EP-A-0 145 368 (TOA NENRYO KOGYO K.K.) * comparative example 2 , table 2 * ---	1-4	
A	EP-A-0 424 145 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY) * exemple 1 * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
C08F

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 Juin 1994	Fischer, B

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 4673
BE 9300978

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-06-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0485006	13-05-92	BE-A-	1003968	28-07-92
		AU-A-	8681991	14-05-92
		CA-A-	2055049	09-05-92
		CN-A-	1063111	29-07-92
		JP-A-	4266911	22-09-92
		TR-A-	25407	01-03-93
		US-A-	5206198	27-04-93
EP-A-0145368	19-06-85	JP-C-	1680402	13-07-92
		JP-B-	3044564	08-07-91
		JP-A-	60115610	22-06-85
		CA-A-	1255830	13-06-89
EP-A-0424145	24-04-91	JP-A-	3134009	07-06-91