

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 11056

(54) Catalyseurs pour la polymérisation et la copolymérisation du propylène et procédés de polymérisation utilisant ces catalyseurs.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 4/64, 4/02, 10/06.

(22) Date de dépôt..... 24 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 30-12-1983.

(71) Déposant : BP CHIMIE, société anonyme. — FR.

(72) Invention de : Jean-Claude Bailly.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Jean-Paul Chambert, BP Chimie SA,
Tour Neptune Cedex 20, 92086 Paris La Défense 1.

La présente invention concerne des catalyseurs pour la polymérisation et la copolymérisation du propylène et les procédés utilisant ces catalyseurs.

On sait que les catalyseurs de polymérisation et de co-
5 polymérisation des alpha-oléfinés, catalyseurs dit "Ziegler-Natta", sont obtenus par la combinaison de composé métallique de transition appartenant aux groupes IV, V ou VI de la classification périodique, avec au moins un composé organométallique des groupes I à III de cette classification.

10 On sait par ailleurs que les propriétés de ces catalyseurs peuvent être fortement influencées lorsque ledit composé métallique de transition est utilisé avec un composé minéral solide qui peut être co-précipité avec ledit composé métallique de transition ou qui est utilisé comme support dudit composé métallique de
15 transition.

Comme composé minéral utilisé avantageusement comme support on peut mentionner les oxydes de magnésium et de titane, le silicate d'aluminium, le carbonate de magnésium, le chlorure de magnésium etc...

20 Dans cette technique, catalyseur supporté, les propriétés du support d'une part et le procédé de préparation du catalyseur (dépôt du composé métallique de transition) d'autre part, ont une importance très grande sur les propriétés dudit catalyseur.

La présente invention concerne un catalyseur supporté,
25 le support étant un chlorure de magnésium ayant des propriétés spécifiques et le catalyseur étant un composé - connu pour ses propriétés catalytiques - d'un métal appartenant aux groupes IV, V et VI et notamment un composé de titane utilisable pour la polymérisation et la copolymérisation, avec d'autres alpha-oléfinés,
30 du propylène.

Le support des catalyseurs est constitué de particules à base de chlorure de magnésium, ces particules présentant les caractéristiques suivantes :

- elles ont très sensiblement une forme sphérique définie par le fait que si D et d sont les grand et petit diamètres
35 de ces particules, $\frac{D}{d} \leq 1,5$,

- elles ont une granulométrie moyenne réglable à volonté et comprise entre 10 et 100 microns environ ; de plus si D_m est le diamètre moyen d'un lot de particules, la répartition granulométrique est très étroite puisque plus de 90 % des particules d'un même
 5 lot sont compris dans la fourchette $D_m \pm 10 \%$; c'est ce que l'on appellera une "distribution étroite" des particules,

- elles présentent une surface aussi lisse que possible,
 - elles ont une densité faible, à savoir comprise entre environ 1,1 et 1,6,

10 - elles sont constituées de chlorure de magnésium pratiquement pur, c'est-à-dire ne contenant pas de produits organiques (comportant des liaisons Mg-C).

Les supports ainsi définis peuvent notamment être préparés en faisant réagir un dérivé organomagnésien sur un chlorure
 15 d'alcyle, en présence d'un éther-oxyde. Comme dérivé organomagnésien on choisira soit un produit de formule R_1MgR_2 soit un produit de formule $R_1MgR_2 \cdot xAl(R_3)_3$, formules dans lesquelles R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux alcyle présentant 2 à 12 atomes de carbone et x est compris entre 0,001 et 10. Comme chlorure d'alcyle on choi-
 20 sira un produit de formule R_4Cl dans laquelle R_4 est un radical alcyle secondaire ou de préférence tertiaire ayant 3 à 12 atomes de carbone. L'éther oxyde utilisé est un produit de formule R_5-O-R_6 dans laquelle R_5 et R_6 sont des radicaux alcyle ayant 1 à 12 atomes de carbone. De plus les divers réactifs doivent être utilisés
 25 dans des proportions définies et la réaction doit être réalisée dans des conditions déterminées d'agitation et de température.

Ladite température de réaction sera avantageusement comprise entre 35 et 80°C, les quantités molaires relatives du chlorure d'alcyle par rapport au dérivé magnésien seront au moins
 30 égales à 2, enfin les quantités molaires relatives de l'éther oxyde par rapport au magnésien seront comprises entre 0,03 et 1.

La préparation des catalyseurs à partir des supports ainsi définis comporte deux stades à savoir :

- a) un traitement dudit support à l'aide d'un composé donneur
 35 d'électrons du type ester d'un acide aromatique ou éther,
- b) une imprégnation du support ainsi traité à l'aide de tétra-

chlorure de titane.

Dans la première étape la quantité de donneur d'électrons à utiliser est comprise entre 0,06 et 0,2 en mole de donneur par mole de $MgCl_2$ (support) traité, et la température à utiliser
5 est comprise entre 20 et 50°C environ.

Dans la deuxième étape le support est imprégné par du tétrachlorure de titane utilisé pur ou en milieu hydrocarboné; les quantités de $TiCl_4$ doivent être suffisantes pour que l'on fixe sur le support de 0,5 à 3 % d'atomes de titane par atome de magnésium
10 présent dans le support; la température d'imprégnation est comprise entre 80 et 100°C.

Le catalyseur obtenu est lavé avec un hydrocarbure.

Comme connu ce catalyseur est utilisé avec un cocatalyseur qui est de préférence un composé organoaluminique de type
15 $Al(R_7)_3$, R_7 étant un radical alcoyle ayant de 2 à 12 atomes de carbone; ce cocatalyseur est de préférence utilisé à l'état complexé avec un donneur d'électrons de type ester d'acide aromatique. Le rapport molaire entre le donneur d'électrons et le composé organoaluminique est compris entre 0,1 et 0,5 et de préférence environ
20 0,3. Une quantité insuffisante de donneur d'électron nuit à la stéréospécificité du complexe catalytique et une quantité trop importante de donneurs d'électrons nuirait à l'activité du complexe catalytique.

Les quantités relatives molaires de composé organoaluminique par rapport au composé du titane utilisé peuvent varier dans un très large domaine, par exemple le rapport atomique
25 Al/Ti peut varier entre 1 et 200.

Le complexe catalytique (résultant de la mise en contact du catalyseur proprement dit avec le composé organique de l'aluminium) peut être réalisé sur le catalyseur avant usage, ou
30 directement dans le réacteur ou par imprégnation des grains provenant d'un enrobage par prépolymérisation du catalyseur.

Le complexe catalytique peut être utilisé en l'état dans la polymérisation en suspension dans un hydrocarbure (ou
35 mélange d'hydrocarbures) ou dans le monomère liquide; il est cependant possible, notamment si l'on souhaite utiliser ledit

complexe catalytique dans une polymérisation ou copolymérisation à sec, de réaliser un enrobage dudit complexe par prépolymérisation. Cette prépolymérisation devra s'effectuer en suspension dans un milieu liquide jusqu'à ce que le grain enrobé comporte de 0,1 à 5 g
5 de polymère par milliatome-gramme de titane présent dans chaque grain ; elle pourra avantageusement être poursuivie, soit en suspension dans un liquide, soit à sec jusqu'à ce que chaque grain comporte environ de 30 à 500 g de polymère (polypropylène par exemple) par milliatome-gramme de titane présent dans chaque grain.

10 Il est important de noter qu'en utilisant le support et le catalyseur tels que décrits ci-dessus, le développement de chaque grain au cours de la prépolymérisation et ensuite au cours de la polymérisation (ou copolymérisation) est parfaitement régulier de telle sorte que l'on obtient des produits finaux dont les
15 dimensions sont homothétiques de celles des particules de support.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Exemple de préparation du support.

20 Dans un réacteur de 1 litre en verre agité à 750 tours par minute, on introduit à température ambiante et sous azote 550 ml d'une solution de dibutyle magnésium contenant 500 milliatomes-grammes de magnésium et 51 ml d'éther diisoamylique (250 millimoles).

25 Le réacteur est alors chauffé à 50°C et on y verse goutte à goutte en 2 heures 115 ml de chlorure de tertibutyle (1,05 molécule-gramme). A la fin de cette addition, on maintient la suspension à 50°C pendant 2 heures et on lave le précipité obtenu à cette même température avec du n-hexane.

30 Le produit obtenu (A) a la composition suivante par atome-gramme de magnésium :

- Chlore : 2 atomes-grammes
- Ether diisoamylique : 0,011 mole.

A l'examen microscopique on a pu déterminer que la
35 poudre avait une granulométrie moyenne de 38 microns, plus de 90 % en poids de grains ayant le diamètre compris entre 34 et

42 microns. Densité 1,3.

Exemple 2

On utilise comme support (A) une suspension de $MgCl_2$ identique à celle obtenue dans l'exemple 1 et ayant une granulométrie moyenne de 38 microns.

Fabrication du catalyseur.

Dans un réacteur de 1 litre en verre agité à 250 tours par minute et sous azote on introduit une suspension de produit (A) lavé, contenant 0,2 atome-gramme de magnésium. Après décantation on soutire la phase hydrocarbure surnageante.

Le réacteur est alors chauffé à 50°C et on y introduit 2 ml de benzoate d'éthyle (14 millimoles).

On maintient sous agitation pendant 2 heures puis on introduit 2 moles de tétrachlorure de titane pur (220 ml).

On élève la température à 30°C et on s'y maintient 2 heures. Le solide catalytique brut est ensuite lavé avec du n-hexane à 50°C pour donner le solide catalytique prêt à l'emploi sous forme d'une suspension dans le n-hexane (B).

L'analyse du produit (B) montre qu'il contient par atome-gramme de magnésium :

- 2,05 atomes-grammes de chlore,
- 0,014 atome-gramme de titane,
- 0,016 mole de benzoate d'éthyle,
- aucune trace d'éther diisomyle.

Le solide catalytique ainsi défini est une poudre de couleur jaune-grisâtre composée de grains de forme sphéroïdale et de même granulométrie que le support dont il est issu.

Exemple 3

Fabrication du catalyseur

On utilise le même matériel qu'à l'exemple 2. On introduit dans le réacteur une suspension d'un composé contenant 100 milliatomes-grammes de titane, obtenu comme le produit (A) de l'exemple 1, sauf que l'on a utilisé 0,55 mole d'éther diisomyle et 2,2 moles de chlorure de tertibutyle par mole de dibutylmagnésium. Après décantation, on soutire la phase surnageante.

Le réacteur est alors chauffé à 50°C et on introduit 3 ml de benzoate d'éthyle (21 millimoles).

On maintient sous agitation pendant 1 heure, puis on élève la température à 80°C pour éliminer l'hexane sous courant d'azote.

On introduit alors 3 moles de $TiCl_4$ pur (330 ml) et on maintient sous agitation 2 heures à 30°C.

Le solide catalytique brut est lavé avec le n-hexane à 50°C pour former un composé en suspension (C).

10 L'analyse du composé (C) montre qu'il contient par atome de magnésium.

- 2,05 atomes-grammes de chlore,
- 0,030 mole de benzoate d'éthyle,
- 0,020 mole de titane,
- 15 - pas de trace d'éther diisomyle.

Exemple 4

Fabrication du catalyseur

On utilise comme support une suspension de composé analogue au composé (A) de diamètre 20 microns.

20 On opère de la même façon que pour l'exemple 2 et on obtient une suspension dans l'hexane (D).

L'analyse montre que le produit (D) contient par atome de magnésium :

- 2 atomes-grammes de chlore,
- 25 - 0,014 atome-gramme de titane,
- 0,016 mole de benzoate d'éthyle.

Exemple 5

Polymérisation en suspension

a) Dans un réacteur de 5 litres en acier inoxydable, agité à 750 tours par minute et contenant 2 litres de n-hexane
30 chauffé à 50°C, on introduit sous couverture d'azote et dans l'ordre :

- 10 millimoles de triisobutylaluminium (TIBA)
- 3,7 millimoles de paratoluat de méthyle et
- une suspension de (B) contenant 0,08 milliatome-
- 35 gramme de titane (soit 0,54 g de produit sec).

On porte la suspension qui en résulte à 60°C. On introduit 40 N ml d'hydrogène et on injecte du propylène gazeux à raison de 400 grammes par heure.

Au bout de 1 heure on introduit encore 40 Nml d'hydrogène et on poursuit l'injection du propylène encore une heure. La pression dans le réacteur atteint alors 7 bars.

On coupe l'arrivée du propylène et on maintient sous agitation encore une demi-heure.

On dégaze le propylène non polymérisé et on envoie la bouillie dans un 2ème réacteur pour y subir une évaporation du n-hexane.

Après séchage on obtient 480 g de polypropylène ayant les caractéristiques suivantes :

- teneur en titane : 8 ppm, ce qui correspond à un rendement de polymérisation de 6 kg/milliatome. gramme de titane du catalyseur,
- masse volumique apparente (MVA) : $0,41 \text{ g/cm}^3$,
- résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant : 92 % en poids,
- indice de fluidité (IF_5) sous 5 kg à 190°C : 1,8 g/10 minutes,
- granulométrie moyenne de la poudre : 250 microns ± 25 .

b) On procède comme pour l'exemple 5 a, mais le solide catalytique utilisé est celui décrit dans l'exemple 3 (produit C). On obtient 410 g de polypropylène en 2 heures et demie,

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-après.

c) On procède comme pour l'exemple 5 a, mais le solide catalytique utilisé est celui décrit dans l'exemple 4 (produit D). On obtient 395 g de poudre en 2 heures et demie. Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-après.

d) On procède comme pour l'exemple 5 a, en utilisant la même suspension de solide catalytique (B) et en augmentant la

quantité de paratoluat de méthyle par rapport au triisobutylaluminium, soit la formule catalytique :

- 10 millimoles de TiBA,
- 5 millimoles de paratoluat de méthyle,
- 5 - une suspension de (B) contenant 0,135 milliatome-gramme de titane.

On obtient au bout de 4 heures 430 g de polymère.

Les résultats de polymérisation sont décrits dans le tableau ci-après.

- 10 e) On effectue la polymérisation comme dans l'essai (5d) en utilisant une formule catalytique pauvre en paratoluat de méthyle soit :

- 10 millimoles de Ti BA,
- 2,5 millimoles de paratoluat de méthyle,
- 15 - une suspension de (B) contenant 0,135 milliatome-gramme de titane.

On obtient au bout de 2 heures et demie 600 g de polypropylène.

- 20 Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-après.

f) On procède comme dans l'essai (5 a) mais en remplaçant le triisobutyl-aluminium par le triéthylaluminium (TEA) et en diminuant la quantité de paratoluat de méthyle par rapport au triéthylaluminium soit :

- 25 - 10 millimoles de TEA,
- 3,3 millimoles de paratoluates et
- une suspension de (B) contenant 0,08 milliatome-gramme de titane.

Au bout de 3 heures on obtient 500 g de polypropylène.

- 30 Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-après.

g) On procède comme dans l'essai (5 f) en remplaçant le TEA par du trin-octyl aluminium (TNOA) et en augmentant la quantité de paratoluat de méthyle par rapport au TNOA, soit :

- 35 - 10 millimoles de TNOA,
- 4 millimoles de paratoluat de méthyle,

- une suspension de (B) contenant 0,1 milliatome-gramme de titane.

Au bout de 3 heures on obtient 450 g de poudre.

Les résultats sont décrits dans le tableau ci-après.

5 h) Copolymérisation séquencée en suspension.

Avec le même catalyseur et la même formule catalytique que pour l'essai (a) on procède à la copolymérisation du propylène et de l'éthylène comme suit.

10 Pendant 1 heure et demie on injecte à raison de 400 g/h du propylène.

On coupe l'arrivée du propylène et on dégaze, jusqu'à 1 bar, on injecte alors un mélange de 80 % d'éthylène et 20 % de propylène au débit de 200 g/heure pendant une demi-heure. On coupe l'arrivée du mélange de monomères et on maintient sous agitation encore une demi-heure.

15 On obtient 450 g de poudre au bout de ces 2 heures et demie.

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-après.

20 Selon l'analyse IR le copolymère a une teneur en éthylène de 9 % en poids.

i) Copolymérisation statistique en suspension.

25 Avec le même catalyseur et la même formule catalytique que l'essai précédent, on procède à la copolymérisation d'un mélange 95 % de propylène et 5 % d'éthylène.

On envoie par conséquent pendant 2 heures le mélange gazeux ci-dessus décrit. On coupe l'arrivée des gaz et on maintient 1/2 heure sous agitation.

On obtient après traitement habituel 400 g de poudre.

30 L'analyse par IR donne environ 5 % en poids d'éthylène.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau ci-dessous.

Exemple	poids de polymère produit (π)	durée de polymérisation (heures)	Teneur en titane (ppm)	Activité (kg de polymère par millilitre de titane)	MVA	IF ₅ (g/100ml)	granulométrie moyenne (microns)	résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant. (% en poids)
5 a	480	2 et demie	8	6	0,41	1,8	250	92
5 b	410	2 et demie	12	4	0,38	1,3	250	90
5 c	395	2 et demie	13	3,7	0,42	2,0	120	93
5 d	430	4	15	3,2	0,36	0,9	250	91
5 e	600	2 et demie	10	4,8	0,36	1,3	260	80
5 f	500	3	9	5,3	0,42	1,5	250	92
5 g	450	3	12	4,8	0,42	1	250	93
5 h	450	2 et demie	9	5,3	0,36	-	250	80
5 i	400	2 et demie	12	4	0,40	-	250	85

Exemple 6 :Polymérisation dans le propylène liquide.

a) Dans un réacteur de 5 litres en acier inoxydable agité à 750 tours par minute sous couverture d'azote, on introduit
5 dans l'ordre :

- 10 millimoles de triisobutyle aluminium,
- 3,7 millimoles de paratoluat de méthyle en solution dans l'hexane et une suspension de catalyseur solide (B) contenant 0,1 milliatome-gramme de titane. Le volume total du mélange catalytique n'excède pas 100 ml.

On purge le réacteur au propylène gazeux, et on y introduit 1,5 kg de propylène liquide. On ajoute 200 Nml d'hydrogène et on élève la température du réacteur à 60°C.

Au bout de 1 heure et demie on dégaze l'excès de propylène et on récupère après entraînement à la vapeur 600 g d'une poudre blanche ayant les caractéristiques suivantes :

- activité en poids de polypropylène produit par milliatome-gramme de titane du catalyseur : 6 kg,
- masse volumique apparente : $0,49 \text{ g/cm}^3$,
- résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant :
25 92 % en poids,
- indice de fluidité (IF_5) : 2,3 g/10 minutes,
- Granulométrie moyenne : 250 microns.

b) On procède de la même façon que dans l'exemple 6 a.
25 Le catalyseur utilisé est celui décrit dans l'exemple B) produit C.
On introduit une suspension de catalyseur ne contenant que 0,08 milliatome-gramme de titane, et 400 Nml d'hydrogène et on polymérise pendant 2 heures.

On obtient après élimination du propylène gazeux 50 g
30 de poudre blanche ayant les caractéristiques suivantes :

- activité en poids de polypropylène produit par milliatome-gramme de titane du catalyseur : 8 kg,
- masse volumique apparente : $0,48 \text{ g/cm}^3$,
- résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant :
35 91 % en poids.
- indice de fluidité (IF_5) : 3,9 g/10 minutes.

- granulométrie moyenne : 250 microns.
- c) On procède de la même façon que dans l'exemple 6 a.
Le catalyseur utilisé est celui décrit dans l'exemple

4) produit (D).

- 5 La formule catalytique est la suivante :
- 10 millimoles de triisobutyle aluminium,
 - 3,7 millimoles de paratoluat de méthyle,
 - une suspension de catalyseur solide (D) contenant 0,05 milliatome-gramme de titane.

- 10 Après 2 heures de polymérisation, on récupère 450 g de polypropylène ayant les caractéristiques suivantes :

- activité en poids de polypropylène produit par milliatome-gramme de titane du catalyseur : 9 kg,
- masse volumique apparente : $0,50 \text{ g/cm}^3$,
- 15 - résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant : 91 % en poids,
- indice de fluidité (IF_5) : 1,6 g/10 minutes.

Exemple 7

Polymérisation en phase sèche

- 20 a) Préparation du prépolymère en suspension dans l'hexane.

Dans un réacteur de 5 litres en acier inoxydable, agité à 750 tours par minute et contenant un fond d'hexane, on introduit sous couverture d'azote :

- 25 millimoles de triisobutyl-aluminium,
- 25 - 9,25 millimoles de paratoluat de méthyle et
- une suspension de catalyseur solide (B) tel qu'il est décrit dans l'exemple 2, contenant 2,5 milliatomes-grammes de titane. On ramène le volume de la suspension à 2 litres avec de l'hexane.

- 30 A température ambiante, on introduit 30 Nml d'hydrogène et on injecte du propylène à raison de 200 g/heure pendant 2 heures et demie. On coupe l'arrivée du propylène et on maintient sous agitation encore une demi-heure.

- 35 On dégaze et toujours sous azote on lave 3 fois la poudre de polypropylène avec du n-hexane anhydre.

On transvase alors la bouillie dans un évaporateur rotatif et l'on dessèche sous léger vide; on obtient 510 g de poudre sèche (E) dont les grains ont un diamètre moyen de 110 microns.

Le taux d'avancement est de l'ordre de 200 g de prépolymère par milliatome-gramme de titane du catalyseur.

b) Polymérisation du propylène en lit agité.

25 g de poudre sèche du prépolymère (E) fabriqué suivant l'exemple 7 a et contenant environ 0,25 milliatome-gramme de titane est imprégnée par 5 millimoles de TEA et 1,65 millimoles de paratoluat de méthyle en solution.

La bouillie est transvasée dans un réacteur en acier de 2 litres muni d'un agitateur à poudre contenant 100 g d'une poudre de charge de polypropylène et maintenu sous balayage d'azote à 80°C jusqu'à ce que la poudre ne soit plus mottante.

La température du milieu réactionnel est alors fixée à 60°C. On introduit alors du propylène sous pression de 10 bars et 50 Nml d'hydrogène toutes les heures.

Au bout de 5 heures de réaction, on dégaze et on obtient environ 500 g d'une poudre blanche ayant les caractéristiques suivantes :

-granulométrie moyenne : 250 microns,

- teneur en titane : 12 ppm ce qui correspond à un taux de polymérisation de 4 kg par milliatome-gramme de titane du catalyseur,

- masse volumique apparente : $0,48 \text{ g/cm}^3$,

- IF_5 : 1,1 g/10 minutes,

- résidu d'extraction dans le n-heptane bouillant : 91 % en poids.

c) Polymérisation en lit fluidisé : homopolymère polypropylène

Dans un fluidiseur en acier inoxydable travaillant avec une vitesse de fluidisation comprise entre 10 et 15 cm/s on introduit 100 grammes de poudre sèche du prépolymère (E) sous 1 bar d'azote. Ensuite, le fluidiseur est gonflé avec 1 bar d'hydrogène et 15 bars de propylène, la température du lit fluidisé est fixée à 60°C.

On injecte en continu une solution dans l'hexane d'un mélange de TNOA et de paratoluat de méthyle dans le rapport molaire (1/0,25) jusqu'à concurrence de 50 millimoles de TNOA.

5 Au bout de 6 heures on dégaze le fluidiseur et on obtient environ 3 kg d'une poudre blanche directement utilisable, ayant les caractéristiques suivantes.

- granulométrie moyenne : 250 microns,
 - teneur en titane : 8 ppm, ce qui correspond à un taux de polymérisation de 6 kg par milliatome-gramme de titane du
- 10 catalyseur,

- masse volumique apparente : $0,45 \text{ g/cm}^3$,
- IF_5 : 2,3 g/10 minutes,
- résidu d'extraction à l'heptane bouillant : 90 %

en poids.

15 d) Copolymérisation en lit fluidisé de propylène avec l'éthylène.

On procède de la même façon que pour l'essai 7 c) mais en remplaçant le propylène par un mélange de propylène et d'éthylène contenant 5 % en poids d'éthylène.

Au bout de 6 heures on obtient 2,4 kg de poudre de

20 copolymère de caractéristiques suivantes :

- granulométrie moyenne : 240 microns,
- teneur en titane de 10 ppm, ce qui correspond à un taux de polymérisation de 4,8 kg par milliatome-gramme de titane du catalyseur,

- 25
- masse volumique apparente : $0,44 \text{ g/cm}^3$,
 - IF_5 : 3 g/10 minutes,
 - résidu d'extraction à l'heptane bouillant : 85 %

en poids,

- teneur en éthylène déterminée par analyse IR : 5 %

30 en poids.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseurs utilisables pour la polymérisation et la copolymérisation, avec d'autres alpha-oléfinés, du propylène caractérisés en ce qu'ils comportent un support de chlorure de magnésium, de forme sphérique, présentant une distribution granulométrique étroite et une granulométrie moyenne comprise entre 10 et 100 microns, ayant une surface lisse et une densité comprise entre 1,1 et 1,6, support qui a été traité par un donneur d'électrons choisi parmi les éthers et les esters d'un acide organique aromatique et qui, imprégné de tétrachlorure de titane, comporte 0,5 à 3 % d'atomes de titane par atome de magnésium.
2. Procédé de préparation de catalyseurs définis dans la revendication 1 caractérisé en ce que ledit support est traité à une température comprise entre 20 et 50°C environ par ledit donneur d'électrons utilisé en quantité comprise entre 0,06 et 0,2 mole de donneur par mole de support et que l'imprégnation dudit support traitée par le tétrachlorure de titane est effectuée entre 80 et 100°C environ.
3. Procédé d'utilisation des catalyseurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise la polymérisation du propylène ou la copolymérisation du propylène avec une autre alpha-oléfine en présence d'un cocatalyseur de formule AlR_3 , R_3 étant un radical alcoyle de 2 à 12 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit cocatalyseur est utilisé à l'état complexé par adjonction de 0,1 à 0,5 et de préférence 0,3 mole par mole de AlR_3 d'un donneur d'électrons de préférence un ester d'un acide organique aromatique.
5. Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'on réalise une prépolymérisation de propylène sur le catalyseur de façon à ce que chaque grain de complexe catalytique comporte de 0,1 à 500 g de polymère par milliatome-gramme de titane présent.