

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 10 août 1983.

③0 Priorité JP, 11 août 1982, n° 138455/82.

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NIPPON OIL COMPANY, LIMITED. — JP.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 17 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : Nobuyuki Kuroda, Akira Sano, Toru Nakamura, Kazutosi Nomiyama, Yoshinori Nishikitani, Kazuo Matsuura et Mituji Miyoshi.

⑦3 Titulaire(s) :

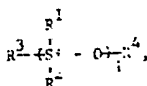
⑦4 Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤4 Procédé catalytique pour la fabrication de polyoléfines.

⑤7 On utilise dans le procédé de l'invention un catalyseur obtenu à partir des composants I, II et III suivants :

I. une substance solide obtenue par réaction de *i.* un halogénure de magnésium, *ii.* un composé représenté par la formule générale $Me(OR)_zX_n$ dans laquelle Me est un élément des groupes I à VIII de la Classification Périodique, à l'exclusion du silicium, du titane et du vanadium, R est un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , X est un atome d'halogène, z est la valence de Me et n satisfait à la relation $0 < n \leq z$, *iii.* un composé représenté par la formule générale $R'_mSi(OR'')_nX_{4-m-n}$ dans laquelle R' et R'' représentent chacun un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , X est un atome d'halogène, et m et n sont des nombres satisfaisant les relations $0 \leq m < 4$ et $0 < n \leq 4$, avec la condition supplémentaire $0 < m + n \leq 4$, et *iv.* un composé de titane et/ou un composé de vanadium; II. un composé représenté par la formule générale

dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent chacun un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , un reste alcoxy ou un atome d'hydrogène ou d'halogène, R^4 est un reste d'hydrocarbure en C_1-C_{24} et q satisfait la relation $1 \leq q \leq 30$; et III. un composé organométallique.



La présente invention concerne un procédé pour la préparation de polyoléfines utilisant un nouveau catalyseur de polymérisation.

On connaissait jusqu'à présent dans cette technique, par la publication de brevet japonais n° 12105/1964, un catalyseur qui consiste en un halogénure de magnésium et un composé de métal de transition tel qu'un composé de titane déposé sur celui-ci et également, d'après le brevet belge n° 742 112, un catalyseur obtenu par co-pulvérisation d'un halogénure de magnésium et de tétrachlorure de titane.

Cependant, lorsqu'on les considère en tenant compte que l'on souhaite dans la production de polyoléfines une activité catalytique aussi élevée que possible, le procédé décrit dans la publication de brevet japonais n° 12105/1964 a encore une activité de polymérisation qui n'est pas satisfaisante et le procédé du brevet belge n° 742 112 donne une activité de polymérisation assez améliorée, mais laisse encore lieu à des perfectionnements.

Dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 137 872, la quantité d'halogénure de magnésium utilisée est sensiblement diminuée par la co-pulvérisation de l'halogénure de magnésium avec le tétrachlorure de titane et l'alumine. Mais, on ne constate pas d'augmentation remarquable de l'activité rapportée au solide, que l'on peut considérer comme la règle directrice pour la productivité, ce qui conduit à souhaiter un catalyseur d'activité plus élevée.

Dans la préparation de polyoléfines, en outre, du point de vue de la productivité et du point de vue de la manipulation de la suspension, on souhaite que la densité apparente du polymère résultant soit la plus élevée possible. Considéré de ce point de vue, le procédé décrit dans la publication de brevet japonais n° 12105/1964 citée précédemment donne des polymères de faible densité apparente et n'est pas satisfaisant du point de vue de l'activité de polymérisation, et le procédé du brevet belge 742 112 a également l'inconvénient que la densité apparente du polymère résultant est faible, bien qu'il donne une activité de polymérisation élevée. On souhaite donc encore des perfectionnements aux deux procédés.

La présente invention a pour objet de remédier aux inconvénients ci-dessus mentionnés de la technique antérieure.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé pour préparer un nouveau catalyseur de polymérisation qui présente une activité élevée de polymérisation, qui soit capable de donner un polymère de densité apparente élevée avec un rendement élevé et qui permette une mise en oeuvre extrêmement facile de la polymérisation continue, ainsi qu'un procédé pour l'homo- ou la copolymérisation d'oléfines en présence dudit catalyseur de polymérisation.

La présente invention concerne un procédé pour préparer des polyoléfines, caractérisé en ce que l'on polymérise au moins une oléfine en présence d'un catalyseur qui consiste en l'une des combinaisons suivantes (1) et (2) des composants [I], [II] et [III] ci-après :

(1) [I] une substance solide obtenue par réaction de

(i) un halogénure de magnésium,

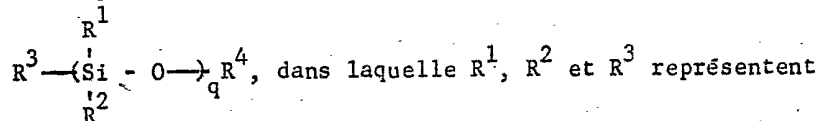
(ii) un composé représenté par la formule générale $\text{Me}(\text{OR})_n \text{X}_{z-n}$, dans laquelle Me est un élément des groupes I à VIII de la Classification Périodique, à l'exclusion du silicium, du titane et du vanadium, R est un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, X est un atome d'halogène, z est la valence de Me et n satisfait la relation $0 < n \leq z$,

(iii) un composé représenté par la formule générale

$\text{R}'_m \text{Si}(\text{OR}'')_n \text{X}_{4-m-n}$, dans laquelle R' et R'' représentent chacun un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, X est un atome d'halogène, et m et n sont des nombres répondant aux équations $0 \leq m < 4$ et $0 < n \leq 4$, avec la condition supplémentaire $0 < m + n \leq 4$, et

(iv) un composé de titane et/ou un composé de vanadium;

[II] un composé représenté par la formule générale



chacun un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, un reste

alcoxy ou un atome d'hydrogène ou d'halogène, R^4 est un reste d'hydrocarbure en C_1-C_{24} et q répond à la relation $1 \leq q \leq 30$; et

[III] un composé organométallique.

5 (2) [I] une substance solide obtenue par réaction de

(i) un halogénure de magnésium,

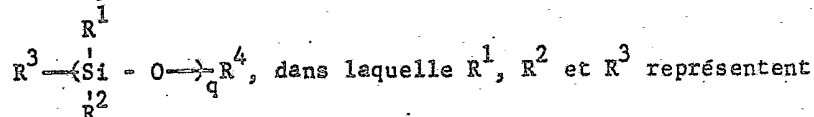
(ii) un composé représenté par la formule générale $Me(OR)_n X_{z-n}$ dans laquelle Me est un élément des groupes I à VIII de la Classification Périodique, à l'exclusion du silicium, du titane et du vanadium, R est un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , X est un atome d'halogène, z est la valence de Me et n satisfait la relation $0 < n \leq z$,

(iii) un composé représenté par la formule générale

$R'_m Si(OR'')_n X_{4-m-n}$, dans laquelle R' et R'' représentent chacun un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , X est un atome d'halogène, et m et n sont des nombres répondant aux équations $0 \leq m < 4$ et $0 < n \leq 4$, avec la condition supplémentaire $0 < m + n \leq 4$, et

(iv) un composé de titane et/ou un composé de vanadium; et un produit obtenu par réaction de

[II] un composé représenté par la formule générale



chacun un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{24} , un reste alcoxy ou un atome d'hydrogène ou d'halogène, R^4 est un reste d'hydrocarbure en C_1-C_{24} et q répond à l'équation $1 \leq q \leq 30$; et

[III] un composé organométallique.

30 Le catalyseur de la présente invention présente une activité de polymérisation très élevée, conduisant à une pression partielle réduite du monomère pendant la polymérisation, il donne un polymère de densité apparente élevée, permettant ainsi une amélioration de la productivité, il reste en quantité extrêmement
35 faible dans le polymère résultant après polymérisation, de sorte

que l'on peut se dispenser dans la fabrication de la polyoléfine des étapes d'élimination du catalyseur, d'où une étape simplifiée de traitement du polymère, et il permet donc globalement une production extrêmement économique des polyoléfines.

5 Selon le procédé de l'invention, la quantité de polymère produite par unité (de volume) du réacteur de polymérisation est élevée à cause de la densité apparente élevée du polymère.

 Du point de vue de la dimension de particules du polymère résultant, la proportion de particules grossières et de fines
10 particules de moins de 50 μ m est faible malgré la densité apparente élevée du polymère, ce qui permet donc une mise en oeuvre facile de la polymérisation continue et une manipulation facile des particules de polymère, par exemple dans la séparation centrifuge dans l'étape de traitement du polymère ou dans le transport du polymère en poudre.

15 On peut encore mentionner comme avantage de la présente invention un effet excellent sur l'économie et sur la productivité du procédé. Plus particulièrement, les polyoléfines préparées par utilisation du catalyseur de l'invention ont, comme indiqué précédemment, une densité apparente élevée et une concentration en
20 hydrogène plus faible que dans la technique antérieure est nécessaire pour obtenir un polymère ayant un indice de fusion recherché, ce qui a pour résultat que la pression totale peut être maintenue à une valeur relativement faible au cours de la polymérisation.

 En outre, dans la polymérisation d'une oléfine utilisant
25 le catalyseur de l'invention, la diminution de la vitesse d'absorption de l'oléfine n'est pas accélérée au cours du temps, de sorte que l'on peut poursuivre la polymérisation pendant une longue durée avec une faible quantité du catalyseur.

 En outre, les polymères préparés en utilisant le catalyseur de l'invention ont une distribution de poids moléculaires
30 extrêmement étroite et leur taux d'extraction à l'hexane est très faible, c'est-à-dire que la production de polymères inférieurs comme sous-produits est réduite au minimum. En conséquence, il est possible d'obtenir des produits de bonne qualité, par exemple un
35 produit de qualité pour pellicules ayant une propriété anti-blocage supérieure.

Le catalyseur de la présente invention est donc un nouveau catalyseur présentant de nombreuses caractéristiques et remédiant aux inconvénients de la technique antérieure mentionnés ci-dessus. Et il est tout à fait surprenant que l'on puisse
 5 facilement obtenir les caractéristiques précédentes en utilisant le catalyseur de la présente invention.

Comme halogénure de magnésium utilisé dans l'invention, on peut utiliser un halogénure sensiblement anhydre, par exemple fluorure de magnésium, chlorure de magnésium, bromure de magnésium,
 10 et iodure de magnésium, plus particulièrement le chlorure de magnésium.

A titre d'exemples de composés représentés par la formule générale $\text{Me}(\text{OR})_n \text{X}_{z-n}$ utilisés dans l'invention, où Me, z et n sont tels que définis précédemment, on peut mentionner divers
 15 composés tels que NaOR , $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Mg}(\text{OR})\text{X}$, $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$, $\text{Zn}(\text{OR})\text{X}$, $\text{Cd}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{OR})_2\text{X}$, $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{B}(\text{OR})_2\text{X}$, $\text{Ga}(\text{OR})_3$, $\text{Ge}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{Cr}(\text{OR})_2$, $\text{Mn}(\text{OR})_2$, $\text{Fe}(\text{OR})_2$, $\text{Fe}(\text{OR})_3$, $\text{Co}(\text{OR})_2$ et $\text{Ni}(\text{OR})_2$, et l'on peut mentionner comme exemples concrets particulièrement préférés NaOC_2H_5 , NaOC_4H_9 , $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
 20 $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ et $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Les composés représentés par les formules générales $\text{Mg}(\text{OR})_n \text{X}_{2-n}$, $\text{Al}(\text{OR})_n \text{X}_{3-n}$ et $\text{B}(\text{OR})_n \text{X}_{3-n}$ sont particulièrement préférés
 25 dans l'invention. Comme substituants R, on préfère en particulier les groupes alkyles en C_1 - C_4 et le groupe phényle.

Pour illustrer les composés représentés par la formule générale $\text{R}'_m (\text{Si}(\text{OR}''))_n \text{X}_{4-m-n}$ utilisés dans l'invention, où R', R'', m et n sont tels que définis précédemment, on peut mentionner les composés
 30 suivants : monométhyltriméthoxysilane, monométhyltriéthoxysilane, monométhyltri-n-butoxysilane, monométhyltri-sec-butoxysilane, monométhyltriisopropoxysilane, monométhyltripentoxysilane, monométhyltri-octoxysilane, monométhyltristéaroxysilane, monométhyltriphénoxysilane, diméthyl-diméthoxysilane, diméthyl-diéthoxysilane,
 35 diméthyl-diisopropoxysilane, diméthyl-diphénoxysilane, triméthyl-monoéthoxysilane, triméthyl-monoisopropoxysilane, triméthyl-

- monophénoxysilane, monométhyl diméthoxy monochlorosilane, monométhyl diéthoxy monochlorosilane, monométhyl monoéthoxy dichlorosilane, monométhyl diéthoxy monochlorosilane, monométhyl diéthoxy monobromosilane, monométhyl diphénoxy monochlorosilane, diméthyl monoéthoxy monochlorosilane, monoéthyl triméthoxysilane, monoéthyl triéthoxysilane, monoéthyl triisopropoxysilane, monoéthyl triphénoxy silane, diéthyl diméthoxysilane, diéthyl diéthoxysilane, diéthyl diphénoxy silane, triéthyl monométhoxysilane, triéthyl monoéthoxysilane, triéthyl monophénoxysilane, monoéthyl diméthoxy monochlorosilane, monoéthyl diéthoxy monochlorosilane, monoéthyl diphénoxy monochlorosilane, monoisopropyl triméthoxysilane, mono-n-butyl triméthoxysilane, mono-n-butyl triéthoxysilane, mono-sec-butyl triéthoxysilane, monophényl triéthoxysilane, diphényl diéthoxysilane, diphényl monoéthoxy monochlorosilane, monométhoxy trichlorosilane, monoéthoxy trichlorosilane, monoisopropoxy trichlorosilane, mono-n-butoxy trichlorosilane, monopentoxy trichlorosilane, monooctoxy trichlorosilane, monostéaroxy trichlorosilane, monophénoxy trichlorosilane, mono-p-méthyl phénoxy trichlorosilane, diméthoxy dichlorosilane, diéthoxy dichlorosilane, diisopropoxy dichlorosilane, triéthoxy monochlorosilane, triisopropoxy monochlorosilane, tri-n-butoxy monochlorosilane, tri-sec-butoxy monochlorosilane, tétraéthoxysilane et tétraisopropoxysilane.

- A titre d'exemples de composés de titane et/ou de composés de vanadium utilisés dans l'invention, on peut mentionner les halogénures, alcoxyhalogénures, alkylates et oxydes halogénés du titane et/ou du vanadium. Des exemples appropriés de composés de titane sont les composés du titane tétravalent et du titane trivalent. Comme composés du titane tétravalent, on préfère ceux représentés par la formule générale $Ti(OR)_p X_{4-p}$, dans laquelle R est un groupe alkyle, aryle ou arylalkyle en C_1-C_{24} , X est un atome d'halogène et p répond à l'équation $0 \leq p \leq 4$, tels que par exemple tétrachlorure de titane, tétrabromure de titane, tétraiodure de titane, monométhoxytrichlorotitane, diméthoxydichlorotitane, triméthoxy monochlorotitane, tétraméthoxytitane, monoéthoxytrichlorotitane, diéthoxydichlorotitane, triéthoxy monochlorotitane, tétraéthoxytitane, monoisopropoxytrichlorotitane, diisopropoxydichlorotitane, triisopropoxy monochlorotitane, tétraisopropoxytitane, mono

butoxytrichlorotitane, dibutoxydichlorotitane, monopentoxytrichlorotitane, monophénoxytrichlorotitane, diphénoxydichlorotitane, triphénoxymonochlorotitane et tétraphénoxytitane. Pour illustrer les composés du titane trivalent, on peut mentionner les trihalogénures de titane obtenus par réduction des tétrahalogénures de titane comme le tétrachlorure et le tétrabromure de titane par l'hydrogène, l'aluminium, le titane ou un composé organométallique d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique, ainsi que les composés de titane trivalent obtenus par réduction d'halogénures d'alcoxytitane (IV) de formule générale $Ti(OR)_r X_{4-r}$ avec un composé organométallique d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique, formule dans laquelle R est un groupe alkyle, aryle ou arylalkyle en C_1-C_{24} et r satisfait à la relation $0 < r < 4$. Comme exemples de composés de vanadium, on peut mentionner les composés du vanadium tétravalent, tels que tétrachlorure de vanadium, tétrabromure de vanadium, tétraiodure de vanadium et tétraéthoxyvanadium; les composés du vanadium pentavalent, tels qu'oxytrichlorure de vanadium, éthoxydichlorovanadyle, triéthoxyvanadyle et tributoxyvanadyle; et les composés du vanadium trivalent, tels que trichlorure de vanadium et triéthylate de vanadium.

On préfère tout particulièrement selon l'invention les composés du titane tétravalent.

Pour rendre plus efficace l'invention, on utilise souvent en combinaison le composé de titane et le composé de vanadium. Dans ce cas, on préfère que le rapport molaire V/Ti soit compris dans l'intervalle de 2/1 à 0,001/1.

Comme exemples de composé de formule générale

$R^1 - R^3 - \underset{\substack{| \\ R^2}}{\overset{| \\ R^1}{Si}} - O - \underset{|}{\overset{|}{R^4}}$ utilisés dans l'invention, on peut mentionner les

composés de formule générale $R^1 - Si(OR'')_n X_{4-m-n}$ que l'on utilise dans le composant catalytique [I], ainsi que des polysiloxanes à

chaîne droite ou cyclique contenant des motifs récurrents $\underset{\substack{| \\ R^2}}{\overset{| \\ R^1}{Si}} - O -$,

obtenus par condensation des composés $R^1 - Si(OR'')_n X_{4-m-n}$.

Le procédé pour obtenir le composé [I] par réaction de (i) un halogénure de magnésium, (ii) un composé de formule générale $\text{Me(OR)}_n \text{X}_{4-n}$, (iii) un composé de formule générale $\text{R}'_m \text{Si(OR}'')_n \text{X}_{4-m-n}$ et (iv) un composé de titane et/ou un composé de vanadium n'est pas spécialement limité. Par exemple, on peut mettre en contact ces constituants et ensuite les faire réagir en chauffant à une température de 20 à 400°C, de préférence de 50 à 300°C, ordinairement pendant 5 min à 20 h en présence ou en l'absence d'un solvant inerte, ou bien on peut les faire réagir par un traitement de co-pulvérisation, ou par une combinaison de ces techniques. L'ordre de réaction des constituants (i) à (iv) n'est pas spécialement limité non plus.

Les solvants inertes ne sont pas spécialement limités et on peut utiliser des hydrocarbures et/ou leurs dérivés qui n'inactivent pas les catalyseurs du type Ziegler. Des exemples de solvants sont les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures alicycliques, tels que propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, benzène, toluène, xylène et cyclohexane, ainsi que les alcools, éthers et esters, tels qu'éthanol, éther diéthylique, tétrahydrofuranne, acétate d'éthyle et benzoate d'éthyle.

Dans le cas où l'on adopte un traitement de co-pulvérisation pour la réaction, l'appareil à utiliser pour la co-pulvérisation n'est pas spécialement limité, mais on utilise ordinairement un broyeur à boulets ou à galets, un broyeur vibrant, un broyeur à tiges ou un broyeur à marteaux. Les conditions, telles que la température et la durée de pulvérisation, peuvent être facilement déterminées par l'homme de l'art selon le type de pulvérisation. Généralement, la température varie de 0 à 200°C, de préférence de 20 à 100°C, et la durée de 30 min à 50 h, de préférence de 1 à 30 h. Bien entendu, l'opération de co-pulvérisation doit aussi être effectuée dans une atmosphère de gaz inerte et autant que possible à l'abri de l'humidité.

En ce qui concerne le rapport de mélange de l'halogénure de magnésium et du composé de formule générale $\text{Me(OR)}_n \text{X}_{4-n}$, une quantité trop faible ou trop grande de composés tend à abaisser

l'activité de polymérisation. Une gamme souhaitable du rapport molaire Mg/Me pour la production d'un catalyseur d'activité élevée est de 1/0,001 à 1/20, de préférence de 1/0,01 à 1/1 et plus particulièrement de 1/0,05 à 1/0,5.

5 Quant au rapport de mélange de l'halogénure de magnésium et du composé de formule générale $R'_m Si(OR'')_n X_{4-m-n}$, une quantité trop grande aussi bien que trop faible du composé de formule $R'_m Si(OR'')_n X_{4-m-n}$ ne serait pas efficace. Une gamme souhaitable du rapport molaire Mg/Si est de 1/0,01 à 1/1, de préférence de
10 1/0,05 à 1/0,5.

En ce qui concerne la quantité du composé de titane et/ou du composé de vanadium, on l'ajuste de préférence de telle sorte que la quantité de titane et/ou de vanadium contenue dans le composant catalytique [I] soit comprise entre 0,5 et 20% en poids.
15 La gamme de 1 à 10% en poids est spécialement souhaitable pour obtenir un bon équilibre entre l'activité par g de titane et/ou de vanadium et celle par g de solide.

Quant à la quantité du composé représenté par la
20 formule générale $R^3 - \overset{R^1}{\underset{R^2}{Si}} - O - \overset{R^4}{R^q}$ qui est utilisé comme composant

catalytique [II] dans l'invention, une quantité trop grande aussi bien que trop faible de ce composé ne serait pas efficace. Ordinairement, on l'utilise dans l'intervalle de 0,1 à 100 moles, de
25 préférence de 0,3 à 20 moles, par mole du composé de titane et/ou du composé de vanadium dans le composant catalytique [I].

On préfère également dans l'invention que le composant catalytique [I] ainsi obtenu soit déposé sur un support d'oxyde d'un métal des groupes II à IV de la Classification Périodique.
30 On peut utiliser non seulement les oxydes de métaux des groupes II à IV, mais également leurs oxydes doubles; bien entendu, on peut utiliser des mélanges de ces oxydes. On citera à titre d'exemple MgO, CaO, ZnO, BaO, SiO₂, SnO₂, Al₂O₃; MgO, Al₂O₃; SiO₂, Al₂O₃; MgO, SiO₂; MgO, CaO, Al₂O₃; et Al₂O₃, CaO; on préfère en particulier
35 SiO₂, Al₂O₃, ainsi que SiO₂, Al₂O₃ et MgO, Al₂O₃.

La technique pour déposer le composant catalytique [I] sur le support dudit oxyde métallique n'est pas spécialement limitée. A titre d'exemples préférés, on peut adopter un procédé dans lequel on fait réagir les constituants (i), (ii), (iii) et (iv) en chauffant dans un éther comme solvant en présence dudit oxyde métallique et on sépare ensuite la phase liquide; ou un procédé dans lequel on fait réagir en chauffant un produit obtenu par co-pulvérisation des constituants (i) et (ii) dans un éther comme solvant en présence dudit oxyde métallique, puis on sépare la phase liquide et ensuite on fait réagir avec les constituants (iii) et (iv) dans un solvant inerte en chauffant.

Comme exemples de composés organométalliques utilisés dans l'invention, on peut citer les composés organométalliques de métaux des groupes I à IV de la Classification Périodique qui sont connus comme composants des catalyseurs de Ziegler. On préfère spécialement les composés d'organoaluminium et les composés organozinciques. Des exemples concrets sont les composés d'organoaluminium de formules générales R_3Al , R_2AlX , $RAIX_2$, R_2AlOR , $RAI(OR)X$ et $R_3Al_2X_3$, dans lesquelles les restes R peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle ou aryle en C_1-C_{20} et X est un atome d'halogène, et les composés organozinciques de formule générale R_2Z_n , dans laquelle les restes R peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle en C_1-C_{20} , tels que triéthylaluminium, triisopropylaluminium, triisobutylaluminium, tri-sec-butylaluminium, tri-tert-butylaluminium, trihexylaluminium, trioctylaluminium, chlorure de diéthylaluminium, chlorure de diisopropylaluminium, sesquichlorure d'éthylaluminium, diéthylzinc et leurs mélanges. On peut utiliser simultanément avec ces composés organométalliques des esters d'acides carboxyliques, par exemple benzoate d'éthyle, o- ou p-toluylate d'éthyle et p-anisate d'éthyle.

La quantité du composé organométallique utilisée n'est pas spécialement limitée, mais elle varie ordinairement de 0,1 à 1000 moles par mole du composé de titane et/ou du composé de vanadium.

En outre, dans la présente invention, on peut faire

réagir le composé [II] de formule générale $R^3 - \overset{\overset{R^1}{|}}{\underset{\underset{R^2}{|}}{Si}} - O - \overset{\overset{R^4}{|}}{R^q}$ avec le

composé organométallique [III] illustré ci-dessus et utiliser ensuite le produit ainsi obtenu. Dans ce cas, le rapport de réaction, exprimé par le rapport molaire du composé de formule [II] au composé de formule [III], varie de 1:500 à 1:1, de préférence de 1:100 à 1:2.

5 Le produit obtenu par réaction du composé [II] de
 formule générale
$$R^3 - \overset{\overset{R^1}{|}}{\underset{\underset{R^2}{|}}{Si}} - \underset{\underset{q}{|}}{O} - R^4$$
 avec le composé organométallique [III]

est utilisé de préférence, par rapport au composé de titane et/ou au
 10 composé de vanadium dans le composant catalytique [I], dans un rapport molaire Si:Ti et/ou V de 0,1:1 à 100:1 et plus particulièrement de 0,3:1 à 20:1.

La polymérisation de l'oléfine utilisant le catalyseur de l'invention peut être effectuée sous la forme de polymérisation
 15 en suspension, de polymérisation en solution ou de polymérisation en phase vapeur, la polymérisation en phase vapeur et la polymérisation en suspension étant particulièrement appropriées. La réaction de polymérisation est effectuée de la même manière que la réaction de polymérisation classique des oléfines utilisant un catalyseur
 20 du type Ziegler. Autrement dit, on effectue la réaction sensiblement en l'absence d'oxygène et d'eau et en présence ou en l'absence d'un hydrocarbure inerte. Les conditions de polymérisation des oléfines comprennent des températures variant de 20 à 120°C, de préférence de 50 à 100°C, et des pressions comprises entre la pression atmos-
 25 phérique et 70 bar, de préférence de 2 à 60 bar. Le réglage du poids moléculaire peut être fait dans une certaine mesure par variation des conditions de polymérisation, telles que la température de polymérisation et le rapport molaire du catalyseur, mais l'addition d'hydrogène dans le système de polymérisation est plus
 30 efficace à cet effet. Bien entendu, en utilisant le catalyseur de l'invention, on peut effectuer sans problème des réactions de polymérisation à deux ou plusieurs étages impliquant des conditions de polymérisation différentes, telles que des concentrations d'hydrogène différentes et des températures de polymérisation différentes.

Le procédé de l'invention est applicable à la polymérisation de toutes les oléfines qui sont polymérisables avec un catalyseur Ziegler. En particulier, on préfère les α -oléfinés en C_2-C_{12} . Par exemple, le procédé de l'invention est approprié pour
5 l'homopolymérisation d' α -oléfinés, telles qu'éthylène, propylène, butène-1, hexène-1, 4-méthylpentène-1 et octène-1, la copolymérisation d'éthylène et de propylène, d'éthylène et de butène-1, d'éthylène et d'hexène-1, d'éthylène et de 4-méthylpentène-1, d'éthylène et d'octène-1, et de propylène et de butène-1, ainsi
10 que la copolymérisation de l'éthylène et de deux ou plusieurs autres α -oléfinés.

La copolymérisation avec les diènes pour la modification des polyoléfinés est également appréciable, par exemple avec le butadiène, le 1,4-hexadiène, l'éthylidènenorbornène et le dicyclo-
15 pentadiène.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

(a) Préparation du composant catalytique solide [I]

20 On place 10 g d'un chlorure de magnésium anhydre du commerce, 2,3 g de triéthylate d'aluminium, 3,2 g de tétraéthoxysilane et 2,5 g de tétrachlorure de titane dans un pot en acier inoxydable d'une capacité de 400 ml et contenant 25 billes d'acier inoxydable de 1,27 cm de diamètre, et on broie pendant 16 h à la
25 température ambiante en atmosphère d'azote pour obtenir un composant catalytique solide [I] contenant 35 mg de titane par g.

(b) Polymérisation

On utilise pour la polymérisation en phase vapeur un appareil constitué d'un autoclave en acier inoxydable et on forme
30 un circuit avec une soufflante, un dispositif de réglage du débit et un cyclone sec. On règle la température de l'autoclave en faisant passer de l'eau chaude dans son enveloppe chauffante.

On alimente l'autoclave réglé à 80°C avec le composant catalytique solide [I] ci-dessus, du monométhyltriéthoxysilane et
35 du triéthylaluminium à des débits de 50 mg/h, 0,2 mmol/h et 5 mmol/h,

respectivement, et on alimente encore avec du butène-1, de l'éthylène et de l'hydrogène gazeux en réglant le rapport molaire butène-1/éthylène dans la phase vapeur de l'autoclave à 0,28 et la concentration en hydrogène à 17% de la pression totale, et on effectue la polymérisation en maintenant la pression manométrique totale à 10 bar en faisant circuler les gaz dans le système au moyen de la soufflante, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,35, un indice de fusion (MI) de 1,0 et une densité de 0,9217. L'activité catalytique est de 294 000 g de copolymère/g de Ti.

10 Après une opération continue de 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. est de 6,7 et la distribution de poids moléculaires est donc extrêmement étroite. La valeur F.R. est définie par le rapport $MI_{10}/MI_{2,16}$ de l'indice de fusion (MI_{10}) du copolymère déterminé sous une charge de 10 kg à l'indice de fusion ($MI_{2,16}$) déterminé sous une charge de 2,16 kg, chaque fois à 190°C, selon la norme ASTM-D1238-73.

Lorsque l'on extrait dans l'hexane bouillant pendant 20 10 h une pellicule de ce copolymère, son taux d'extraction à l'hexane est de 0,5% en poids, ce qui est donc très faible.

EXEMPLE COMPARATIF 1

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur de l'éthylène et du butène-1 de la même manière qu'à l'exemple 1, 25 sauf que l'on n'ajoute pas le monométhyltriéthoxysilane, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,30, une densité de 0,9210 et un indice de fusion de 1,3. L'activité catalytique est de 310 000 g de copolymère/g de Ti.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 7,3, et le 30 taux d'extraction à l'hexane d'une pellicule du copolymère, lorsqu'on l'extrait dans l'hexane bouillant pendant 10 h, est de 1,6% en poids.

EXEMPLE 2

On charge 10 ml d'éthanol, 20 g de chlorure de magnésium anhydre et 4,6 g de triéthoxybore dans un ballon tricol de 300 ml

muni d'un agitateur à induction magnétique et on fait réagir pendant 3 h au reflux. On ajoute ensuite 140 ml de n-hexane pour provoquer la précipitation. Ensuite, après avoir laissé reposer le mélange, on sépare le liquide surnageant puis on sèche sous vide 5 à 200°C pour obtenir une poudre sèche blanche.

On place 11 g de la poudre blanche ci-dessus, 3,0 g de diéthoxydiéthylsilane et 2,4 g de tétrachlorure de titane dans le récipient en acier inoxydable d'un broyeur à billes d'une capacité de 400 ml contenant 25 billes d'acier inoxydable de 1,27 cm de 10 diamètre et on broie pendant 16 h à la température ambiante en atmosphère d'azote pour obtenir un composant catalytique solide [I] contenant 39 mg de titane par g.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur de l'éthylène et du butène-1 de la même manière qu'à l'exemple 1, 15 sauf que le composant catalytique solide [I] ci-dessus est introduit à un débit de 50 mg/h, pour donner un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,33, une densité de 0,9220 et un indice de fusion de 1,2. L'activité catalytique est de 340 000 g de copolymère/g de Ti, ce qui est donc très élevé.

20 Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 6,9 et, dans l'extraction d'une pellicule du copolymère dans l'hexane bouillant 25 pendant 10 h, le taux d'extraction est de 0,8% en poids, ce qui est donc très faible.

EXEMPLE 3

On place 10 g d'un chlorure de magnésium anhydre, 3,1 g de diéthoxymagnésium et 2,9 g de tétrachlorure de titane dans le 30 récipient du broyeur à billes décrit à l'exemple 1, et on broie pendant 5 h à la température ambiante en atmosphère d'azote, puis on ajoute 3,8 g de méthyltriéthoxysilane puis on broie encore pendant 12 h pour obtenir un composant catalytique solide [I] contenant 37 mg de titane par g.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur d'éthylène et de butène-1 de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf que le composant catalytique solide [I] juste préparé ci-dessus est introduit à un débit de 50 mg/h et on introduit un mélange, obtenu
5 par réaction du triéthylaluminium et du tétréthoxysilane à un rapport de 1 mole de triéthylaluminium pour 0,1 mole de tétraéthoxysilane à 85°C pendant 2 h, à un débit de 5 mmol/h, exprimé en aluminium, pour donner un copolymère ayant une densité apparente de 0,34, une densité de 0,9215 et un indice de fusion de 0,95. L'activité cataly-
10 tique est de 258 000 g de copolymère/g de Ti, ce qui est donc très élevé.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

15 La valeur F.R. de ce copolymère est de 6,7 et, lorsque l'on extrait un film du copolymère dans l'hexane bouillant pendant 10 h, son taux d'extraction est de 0,4% en poids, ce qui est donc très faible.

EXEMPLE 4

20 On place 10 g de chlorure de magnésium anhydre et 2,1 g de triéthoxyphosphore $P(OEt)_3$ dans le récipient du broyeur à billes décrit à l'exemple 1 et on broie pendant 3 h à la température ambiante en atmosphère d'azote, puis on ajoute 4,5 g de tétraisopropoxysilane et 3,0 g de tétrachlorure de titane, puis on broie encore pendant
25 16 h pour obtenir un composant catalytique solide [I] contenant 37 mg de titane/g.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur d'éthylène et de butène-1 de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf que le composant catalytique solide [I] juste préparé ci-dessus
30 est introduit à un débit de 50 mg/h et on introduit du monophényltriéthoxysilane à un débit de 0,25 mmol/h au lieu du monométhyltriéthoxysilane, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,35, une densité de 0,9218 et un indice de fusion de 1,1. L'activité catalytique est de 270 000 g de copolymère/g
35 de Ti et elle est donc très élevée.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 7,0, et, lorsque
5 l'on extrait dans l'hexane bouillant une pellicule du copolymère, son taux d'extraction à l'hexane est de 0,9% en poids, et il est donc très faible.

EXEMPLE 5

On place 10 g de chlorure de magnésium anhydre, 3,5 g
10 de diéthoxyzinc et 2,8 g de diisopropoxydichlorotitane dans le récipient du broyeur à billes décrit à l'exemple 1 et on broie pendant 16 h à la température ambiante en atmosphère d'azote, puis on ajoute 3,8 g de triéthoxymonochlorosilane et on broie pendant encore 7 h pour obtenir un composant catalytique solide [I] contenant
15 28 mg de titane par g.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur comme à l'exemple 1, sauf que le composant catalytique solide [I] juste préparé ci-dessus est introduit à un débit de 50 mg/h et on introduit du tétraéthoxysilane à un débit de 0,25 mmol/h au
20 lieu du monométhyltriéthoxysilane, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,39, une densité de 0,9224 et un indice de fusion de 1,2. L'activité catalytique est de 330 000 g de copolymère/g de Ti et elle est donc très élevée.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre
25 l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 7,0 et, lorsque
l'on extrait une pellicule du copolymère dans l'hexane bouillant pendant 10 h, son taux d'extraction à l'hexane est de 0,7% en poids,
30 et il est donc très faible.

EXEMPLE 6

On purge par l'azote un autoclave de 2 litres en acier inoxydable muni d'un agitateur à induction et on le charge avec 1000 ml d'hexane, puis on ajoute 1 mmol de triéthylaluminium,

0,1 mmol de tétraéthoxysilane et 10 mg du composant catalytique solide [I] obtenu à l'exemple 1 et on élève la température à 85°C en agitant. On règle la pression manométrique du système à 2 bar par introduction d'azote, puis on introduit de l'hydrogène jusqu'à
 5 une pression manométrique totale de 5 bar, et ensuite de l'éthylène jusqu'à une pression manométrique totale de 10 bar et la polymérisation démarre dans ces conditions et on la continue pendant 1 h en maintenant la pression manométrique interne de l'autoclave à 10 bar. On transvase ensuite la suspension de polymère dans un bécher et
 10 on élimine l'hexane sous pression réduite pour obtenir 116 g d'un polyéthylène blanc ayant un indice de fusion de 1,0, une densité de 0,9631 et une densité apparente de 0,38. L'activité catalytique est de 66 300 g de polyéthylène/g de Ti.h.bar de C_2H_4 , ou 2 320 g de polyéthylène/g de solide.h.bar de C_2H_4 .

15 La valeur F.R. du polyéthylène est de 7,5 et sa distribution de poids moléculaires est très étroite, en comparaison avec celle obtenue à l'exemple comparatif 2. Son taux d'extraction à l'hexane est de 0,2% en poids.

EXEMPLE COMPARATIF 2

20 On effectue la polymérisation pendant 1 h de la même manière qu'à l'exemple 6, sauf que l'on n'ajoute pas le tétraéthoxysilane, pour obtenir 134 g d'un polyéthylène blanc ayant un indice de fusion de 1,4, une densité de 0,9637 et une densité apparente de 0,35. L'activité catalytique est de 76 500 g de polyéthylène/g de
 25 Ti.h.bar de C_2H_4 , ou 2 680 g de polyéthylène/g de solide.h.bar de C_2H_4 .

La valeur F.R. du polyéthylène est de 8,3 et son taux d'extraction à l'hexane est de 0,6% en poids.

EXEMPLE 7

30 On introduit le composant catalytique solide [I] obtenu à l'exemple 1 à un débit de 50 mg/h et on introduit à un débit de 5 mmol/h, exprimé en aluminium, un produit obtenu par réaction du triéthylaluminium et du monométhyltriéthoxysilane dans un rapport molaire de 5:0,22 pendant 2 h à la température ambiante; on effectue

dans ces conditions une polymérisation continue en phase vapeur d'éthylène et de butène-1 de la même manière qu'à l'exemple 1 pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,34, une densité de 0,9214 et un indice de fusion de 0,93. L'activité catalytique est de 301 000 g de copolymère/g de Ti et elle est donc très élevée.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 6,8 et, lorsque l'on extrait à l'hexane bouillant pendant 10 h une pellicule du copolymère, son taux d'extraction à l'hexane est de 0,6% en poids, et il est donc très faible.

EXEMPLE 8

On place 10 g de chlorure de magnésium anhydre du commerce et 4,2 g de triéthylate d'aluminium dans le récipient en acier inoxydable d'un broyeur à billes d'une capacité de 400 ml contenant 25 billes d'acier inoxydable de 1,27 cm de diamètre et on broie pendant 16 h à la température ambiante en atmosphère d'azote pour obtenir un produit de réaction. Ensuite, on purge par l'azote un ballon tricol muni d'un agitateur et d'un condenseur à reflux et on le charge ensuite avec 2,5 g du produit de réaction ci-dessus et 5 g de SiO_2 (n° 952, de la Société Fuji-Davison) qui a été calcinée à 600°C, puis on ajoute 100 ml de tétrahydrofuranne et on effectue la réaction à 60°C pendant 2 h puis on sèche à 120°C sous pression réduite pour éliminer le tétrahydrofuranne. On ajoute ensuite 50 ml d'hexane et, après agitation, on ajoute 1,1 ml de tétrachlorure de titane et on fait réagir pendant 2 h au reflux de l'hexane pour obtenir une poudre solide (A) contenant 37 mg de titane par g.

On ajoute le solide en poudre (A) ainsi obtenu dans 50 ml d'hexane puis on ajoute 2 ml de tétraéthoxysilane et on fait réagir pendant 2 h au reflux de l'hexane pour obtenir un composant catalytique solide.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf que l'on introduit le composant catalytique solide juste préparé ci-dessus à un débit de 150 mg/h et on introduit à un débit de 5 mmol/h, exprimé en
5 aluminium, un produit obtenu par réaction de triéthylaluminium et de tétraéthoxysilane à un rapport molaire Al/Si de 20/1 pendant 1 h 30 min à 85°C, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité apparente de 0,38, une densité de 0,9213 et un indice de fusion de 0,9. L'activité catalytique est de 543 000 g de copolymère/g
10 de Ti et elle est donc très élevée.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agitateur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 6,9 et, lorsque
15 l'on extrait dans l'hexane bouillant pendant 10 h une pellicule du copolymère, son taux d'extraction à l'hexane est de 0,8% en poids et il est donc très faible.

EXEMPLE 9

On place 10 g de chlorure de magnésium anhydre et 4,2 g
20 de diéthoxymagnésium dans le récipient du broyeur à billes décrit à l'exemple 8 et on broie pendant 16 h à la température ambiante en atmosphère d'azote pour obtenir un produit de réaction. On place ensuite 2,5 g du produit de réaction et 5 g de SiO₂ calcinée à 600°C dans le ballon tricol décrit à l'exemple 8, puis on ajoute
25 100 ml de tétrahydrofuranne et on fait réagir à 60°C pendant 2 h puis on sèche à 120°C sous pression réduite pour éliminer le tétrahydrofuranne. On ajoute ensuite 50 ml d'hexane et, après agitation, on ajoute 1,1 ml de tétrachlorure de titane et on fait réagir pendant 2 h au reflux de l'hexane pour obtenir un solide en poudre (B)
30 contenant 36 mg de titane par g.

Le solide en poudre (B) ainsi obtenu est ajouté dans 50 ml d'hexane, puis on ajoute 2 ml de tétraéthoxysilane et on fait réagir pendant 2 h au reflux de l'hexane pour obtenir un composant catalytique solide.

On effectue une polymérisation continue en phase vapeur de la même manière qu'à l'exemple 8, sauf que l'on introduit le composant catalytique solide juste préparé ci-dessus à un débit de 150 mg/h, pour obtenir un copolymère d'éthylène ayant une densité
5 apparente de 0,41, une densité de 0,9203 et un indice de fusion de 0,8. L'activité catalytique est de 497 000 g de copolymère/g de Ti et elle est donc très élevée.

Après l'opération continue pendant 10 h, on ouvre l'autoclave et on examine l'intérieur. La paroi interne et l'agita-
10 teur sont propres, sans polymère collé.

La valeur F.R. de ce copolymère est de 6,9, et, lorsque l'on extrait dans l'hexane bouillant pendant 10 h une pellicule du copolymère, son taux d'extraction à l'hexane est de 1,0% en poids, et il est donc très faible.

15 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour préparer des polyoléfinés, caractérisé en ce que l'on polymérise au moins une oléfine en présence d'un catalyseur qui a été obtenu à partir des composants [I], [II] et [III]

5 suivants :

[I] une substance solide obtenue par réaction de

(i) un halogénure de magnésium,

(ii) un composé représenté par la formule générale $\text{Me}(\text{OR})_n \text{X}_{z-n}$ dans laquelle Me est un élément des groupes I à VIII de la Classification Périodique, à l'exclusion du silicium, du titane et du vanadium, R est un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, X est un atome d'halogène, z est la valence de Me et n satisfait à la relation $0 < n \leq z$,

(iii) un composé représenté par la formule générale

15 $\text{R}'_m \text{Si}(\text{OR}'')_n \text{X}_{4-m-n}$, dans laquelle R' et R'' représentent chacun un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, X est un atome d'halogène, et m et n sont des nombres satisfaisant les relations $0 \leq m < 4$ et $0 < n \leq 4$, avec la condition supplémentaire $0 < m + n \leq 4$, et

20 (iv) un composé de titane, un composé de vanadium ou leurs mélanges;

[II] un composé représenté par la formule générale

$\text{R}^3 - \overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^2}{\text{Si}}} - \text{O} - \overset{\text{R}^4}{\text{R}^q}$, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent

25 chacun un radical d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, un reste alcoxy ou un atome d'hydrogène ou d'halogène, R^4 est un reste d'hydrocarbure en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ et q satisfait à la relation $1 \leq q \leq 30$; et

[III] un composé organométallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

30 ledit catalyseur consiste en une combinaison du composant [I] et d'un produit de réaction obtenu par réaction des composants [II] et [III].

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Me est le magnésium, l'aluminium ou le bore.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport de mélange dudit halogénure de magnésium audit
- 5 composé de formule générale $\text{Me}(\text{OR})_n \text{X}_{4-n}$, exprimé en rapport molaire Mg/Me, est compris dans l'intervalle de 1/0,001 à 1/20.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport de mélange dudit halogénure de magnésium audit
- 10 composé de formule $\text{R}'_m \text{Si}(\text{OR}'')_n \text{X}_{4-m-n}$, exprimé en rapport molaire Mg/Si, est compris dans l'intervalle de 1/0,01 à 1/1.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
- que ledit composé de formule générale $\text{R}^3 - \overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^2}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{R}^4$, est utilisé
- 15 en quantité de 0,1 à 100 moles par mole dudit composé de titane ou de vanadium ou leurs mélanges dans le composant [I].
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
- 20 que ledit composé de formule générale $\text{R}^3 - \overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^2}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{R}^4$ est utilisé
- en une quantité correspondant à un rapport molaire dudit composé audit composé organométallique de 1/500 à 1/1.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite oléfine est une α -oléfine en $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$.
- 25 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est effectuée à une température de 20 à 120°C et sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et 70 bar.